

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RONEI CARDOSO DE OLIVEIRA

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DE
FILMES FINOS DE Mn_5Ge_3 EM FUNÇÃO DA ORIENTAÇÃO
DO SUBSTRATO

CURITIBA

2021

RONEI CARDOSO DE OLIVEIRA

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DE
FILMES FINOS DE Mn_5Ge_3 EM FUNÇÃO DA ORIENTAÇÃO
DO SUBSTRATO

Tese apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Doutor em Física,
no Programa de Pós-Graduação em
Física, setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: José Varalda

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

O48p

Oliveira, Ronei Cardoso de
Propriedades magnéticas e estruturais de filmes finos de Mn₅Ge₃ em
função da orientação do substrato [recurso eletrônico] / Ronei Cardoso de
Oliveira. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

Orientador: José Varalda

1. Filmes finos – Propriedades magnéticas. 2. Filmes magnéticos. 3.
Epitaxia por feixes molecular. 4. Raios X – Difração. 5. Funcionais de
densidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Varalda, José. III. Título.

CDD: 538.3

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RONEI CARDOSO DE OLIVEIRA** intitulada: "**Propriedades magnéticas e estruturais de filmes finos de Mn₅Ge₃ em função da orientação do substrato**", sob orientação do Prof. Dr. JOSÉ VARALDA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Janeiro de 2021.

Assinatura Eletrônica

29/01/2021 10:31:01.0

JOSÉ VARALDA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

29/01/2021 15:22:05.0

PEDRO SCHIO DE NORONHA MUNIZ

Avaliador Externo (LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON)

Assinatura Eletrônica

29/01/2021 16:41:17.0

GUINThER KELLERMANN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

29/01/2021 07:46:34.0

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

29/01/2021 15:55:49.0

PAULO EDUARDO NARCIZO DE SOUZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA)

Centro Politécnico - Prédio do Setor de Ciências Exatas - 1º Andar - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3096 - E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 71005

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 71005

RESUMO

Filmes finos de Mn-Ge foram crescidos sobre substratos de GaAs(111) e GaAs(001) utilizando a técnica de epitaxia por feixes moleculares. Os depósitos foram realizados pelo período de 1 hora com o substrato em uma temperatura de 200 °C. A influência da estequiometria nas amostras foi investigada usando diferentes temperaturas para a célula de efusão de Mn para cada amostra. Medidas de difração de raios X (DRX) revelam as seguintes relações epitaxiais: (001) Mn_5Ge_3 // (111) GaAs e [110] Mn_5Ge_3 // [2-1-1] GaAs para as amostras crescidas sobre substratos de GaAs(111), e (111) Mn_5Ge_3 // (001) GaAs e [-110] Mn_5Ge_3 // [110] GaAs para as mostras sobre GaAs(001). As amostras crescidas sobre GaAs(001) apresentam um pequeno pico nos resultados de DRX que corresponde ao plano (100) do Mn-Ge, indicando a formação de uma fase secundária. Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução indicam que os filmes finos crescidos sobre GaAs(001) possuem no entorno de 70 nm de espessura e são compostas de vários grãos com duas orientações distintas, que correspondem a uma rotação de 90° entorno do eixo [111]. A análise do mapa do manganês feita por microscopia eletrônica de transmissão com filtro de energia indica que todos os grãos são muito similares e que contém aproximadamente a mesma quantidade de manganês distribuída homogeneamente. Uma das amostras crescidas em GaAs(111) tem um ciclo de histerese fora do plano com comportamento que sugere a presença de uma estrutura de domínios do tipo *striped*. O efeito magnetocalórico encontrado em ambas as famílias de amostras está espalhado em uma faixa de temperatura mais ampla quando comparado com o Mn_5Ge_3 massivo. Supreendentemente, a magnitude da variação de entropia magnética para nossas amostras é maior que a encontrada em filmes de Mn_5Ge_3 modificado com Si ou Sb. Este resultado promissor faz do Mn_5Ge_3 um possível candidato para refrigeração magnética livre de terras-raras.

Palavras-chave: Epitaxia por feixes moleculares. Filmes finos. Propriedades magnéticas. Efeito magnetocalórico. Difração de raios X. Teoria do funcional de densidade.

ABSTRACT

Thin Mn-Ge films were grown on GaAs (111) and GaAs (001) substrates by molecular beam epitaxy. The deposits were made for 1 hour with the substrate at a temperature of 200° C. The influence of stoichiometry on the samples was investigated using different temperatures for the Mn effusion cell for each sample. X-ray diffraction (XRD) measurements reveal the following epitaxial relationships: (001) Mn₅Ge₃ // (111) GaAs and [110] Mn₅Ge₃ // [2-1-1] GaAs for samples grown on GaAs(111) substrates, and (111) Mn₅Ge₃ // (001) GaAs and [-110] Mn₅Ge₃ // [110] GaAs for the samples on GaAs(001). Samples grown on GaAs(001) show a small peak in XRD results that corresponds to the (100) Mn-Ge plane, indicating the formation of a secondary phase. The results of high-resolution transmission electron microscopy indicate that the thin films are around 70 nm thick and are composed of several grains with two different orientations, which correspond to a 90° rotation around the axis [111]. Analysis of the manganese map by energy-filtered transmission electron microscopy indicates that all grains are very similar and that they contain approximately the same amount of homogeneously distributed manganese. One of the samples grown in GaAs (111) has an out-of-plane hysteresis cycle with behavior that suggests the presence of a striped domain structure. The magnetocaloric effect found in samples grown in both substrates is spread over a wider temperature range when compared to the bulk Mn₅Ge₃. Surprisingly, the magnitude of the magnetic entropy variation for our samples is greater than that found in Mn₅Ge₃ films modified with Si or Sb. This promising result makes Mn₅Ge₃ a possible candidate for rare earth-free magnetic refrigeration.

Keywords: Molecular beam epitaxy. Thin films. Magnetic properties. Magnetocaloric effect. X ray diffraction. Density functional theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 – Redes cristalinas das fases conhecidas de Mn-Ge, com variação na concentração de Mn entre 0% (na parte inferior da figura) e 100% (na parte superior da figura). Os átomos de Ge estão em branco e os de Mn em azul. As fases no lado esquerdo são estáveis em condições padrão de temperatura e pressão (CPTP), e no lado direito em alta temperatura (AT) em laranja e alta pressão (AP) em verde. Retirado da referência [24].	17
Figura 1-2 – Comparação dentre as estruturas do Mn_5Ge_3 (η) e do $Mn_{11}Ge_8$ (θ) vistas do eixo c. Ambas as estruturas tem o mesmo bloco a e a diferença surge do bloco b. A figura também ilustra a organização do bloco a em forma de hexágono para o Mn_5Ge_3 (η) e em forma de “feijão” para o $Mn_{11}Ge_8$ (θ). A célula unitária está representada em vermelho. Adaptado da referência [24].	18
Figura 2-1 – Diagrama simplificado de uma câmara de crescimento por epitaxia de feixe molecular. Todas as células de efusão estão posicionadas de modo que os seus respectivos feixes moleculares incidam sobre o substrato.	22
Figura 2-2 – Ilustração dos possíveis modos de crescimento epitaxial. (a) Frank-van der Merwe ou camada-a-camada, (b) step flow ou lance-de-escada, (c) Stranski-Krastanov ou camadas-e-ilhas, (d) Volmer-Weber ou crescimento em ilhas e (e) Colunar. Θ representa o número de monocamadas depositadas.	23
Figura 2-3 – Esquema da geometria utilizada na técnica RHEED.	24
Figura 2-4 – Esquema ilustrando a esfera de Ewald e a projeção na tela fosforescente. Retirada da referência [51].	25
Figura 2-5 – Esquema ilustrando a relação entre a distância D observada na tela fosforescente e a distância interatômica d. Figura adaptada da referência [52]	26
Figura 2-6 – Ilustração representando a interseção entre a esfera de Ewald e a rede recíproca em a) um caso ideal e d) um caso real. A região de interseção dá origem ao padrão de RHEED, b) no caso ideal esse padrão é constituído de pontos, d) já no caso real o padrão é constituído de raias alongadas.	28
Figura 2-7 – Esquema ilustrando os principais tipos de padrão de RHEED e as respectivas topografias e estruturas de superfície associadas. Adaptado da referência [55].	29
Figura 2-8 - Níveis atômicos envolvidos nas emissões $K\alpha$ e $K\beta$ do cobre.	30

Figura 2-9 - O feixe incidente vem da esquerda, sendo espalhado pelos elétrons em cada átomo. Se os átomos estiverem ordenados simetricamente com uma distância d entre os planos atômicos, teremos uma diferença de caminho dos feixes dada por $2d\sin\theta$, na qual θ é o ângulo entre o feixe e o plano da amostra.	31
Figura 2-10 – Diagrama de níveis de energia para a emissão de um fotoelétron.	33
Figura 2-11 - Esquema ilustrativo de um microscópio eletrônico de transmissão.	34
Figura 2-12 – Esquema ilustrativo de um magnetômetro VSM.	36
Figura 2-13 – Esquema ilustrativo de um dispositivo SQUID.	37
Figura 2-14 – Divisão do espaço atômico em regiões esféricas (MT - <i>muffin tin</i>), descritas por um conjunto de base usando a equação de Schrödinger, radial e a região intersticial descrita por um conjunto de base de ondas planas.	43
Figura 3-1 – Fotografia do a) suporte de molibdênio (<i>molyblock</i>) com um substrato de GaAs(111) e b) do suporte após o crescimento e remoção do substrato, mostrando a região que foi coberta com Índio para a colagem do substrato de GaAs(001).	46
Figura 3-2 – a) Suporte de molibdênio durante a remoção da camada de óxidos nativos do substrato de GaAs. A região mais escura no centro do <i>molyblock</i> é o substrato de GaAs(001). b) interior da câmara de crescimento destacando as células de efusão Knudsen, o obturador usado para interromper o feixe molecular e a posição do suporte da amostra.	47
Figura 3-3 – Espectro de XPS para um filme fino de Mn-Ge crescido sobre substrato de GaAs. As regiões destacadas em vermelho são regiões que possuem apenas picos Auger. O <i>inset</i> mostra o início do espectro com picos característicos do Mn e Ge.	49
Figura 3-4 – Fotopicos nas regiões do a) Mn 2p e b) Ge 3d. Os picos passaram pelo processo de remoção do sinal de fundo e suas intensidades foram normalizadas para facilitar a comparação entre amostras.	50
Figura 3-5 – a) espectro de XPS do Mn_5Ge_3 na região de energia Ge_{3d} . As linhas tracejadas e contínuas representam o duplete $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente. b) espectro de XPS na região de energia Mn 2p deconvoluído em três componentes espectrais chamadas de D ₁ , D ₂ e D ₃ . Os ajustes dos pontos experimentais (círculos pretos) usando componentes Gaussianas são dados por linhas vermelhas. Ambos os espectros correspondem à amostra S3 ₀₀₁	51
Figura 3-6 – As duas geometrias empregadas neste trabalho, permitindo obter informações acerca dos planos paralelos e perpendiculares ao plano do filme.	53

Figura 3-7 – Refletividade de raios X para todos os filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre GaAs.	54
Figura 3-8 – a), b) e c) Padrão de difração em escala logarítmica na geometria Bragg-Brentano das amostras de Mn_5Ge_3 crescidas sobre substratos de GaAs(111). As amostras apresentam essencialmente o mesmo padrão de difração, com o plano (001) do Mn_5Ge_3 paralelo ao plano (111) do GaAs. d), e) e f) Varreduras ω para as amostras crescidas sobre GaAs(111), medidas feitas na região do pico (002) do Mn_5Ge_3	55
Figura 3-9 – Padrões de difração na configuração GID de filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de GaAs(111). As medidas foram realizadas com o feixe de raios X incidindo ao longo das direções cristalográficas [01-1] e [2-1-1] do GaAs.	56
Figura 3-10 – Célula do Mn_5Ge_3 mostrando o plano (-110) em vermelho e o plano (2-30) em azul.	56
Figura 3-11 - Padrão de difração na geometria Bragg-Brentano das amostras de Mn_5Ge_3 crescidas sobre substratos de GaAs(001). As amostras apresentam essencialmente o mesmo padrão de difração, com o plano (111) do Mn_5Ge_3 paralelo ao plano (001) do GaAs. Varreduras ω para as amostras crescidas sobre GaAs(111), medidas feitas na região do pico (111) do Mn_5Ge_3	57
Figura 3-12 - Padrões de difração na configuração GID de filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de GaAs(001). As medidas foram realizadas com o feixe de raios X incidindo ao longo das direções cristalográficas [100] e [110] do GaAs...	58
Figura 3-13 – Padrão de RHEED da superfície do GaAs (a) antes da remoção da camada de óxidos nativos e (b) o começo da remoção da camada de óxidos.	60
Figura 3-14 – A Figura mostra um padrão de difração RHEED típico para a superfície do GaAs(111)B, após a remoção da camada de óxidos ao longo dos azimutes [2-1-1] (a) e [0-11] (b).	61
Figura 3-15 – (a) Ilustração da rede cristalina do GaAs, (b) projeção ortogonal do ao longo da direção [001] com os espaçamentos atômicos d_1 e d_2 observado pelo RHEED respectivamente ao longo dos azimutes [100] e [110], (c) projeção ortogonal ao longo da direção [111] com os espaçamentos atômicos d_1 e d_2 observado pelo RHEED respectivamente ao longo dos azimutes [2-1-1] e [0-11].	62
Figura 3-16 – Padrão de difração RHEED superfície do GaAs(111)B e filmes finos de Mn-Ge, tomado com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes [2-1-1] e [0-11] do GaAs, com energia de 10 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$	64

Figura 3-17 – Padrão de difração RHEED para a superfície do GaAs(001) e filme fino de Mn-Ge, tomado com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes [001] e [110] do GaAs, com energia de 10 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$	65
Figura 3-18 – Visão do plano da amostra S3 ₀₀₁ obtida por HRTEM ao longo do eixo de zona [001] do GaAs e o eixo de zona [111] do Mn ₅ Ge ₃ com uma transformada rápida de Fourier (FFT) aplicada em diferentes grãos. Os grãos <i>a</i> e <i>b</i> estão orientados com eixos de zona diferentes do [111]......	67
Figura 3-19 – Microscopia eletrônica de transmissão com filtro de energia (EFTEM). a), b) e c) mapa <i>zero loss</i> , d), e) e f) mapa do Mn da amostra S3 ₀₀₁ , indicando que todas as regiões têm aproximadamente a mesma quantidade de manganês.	68
Figura 3-20 – HRTEM de seção transversal da interface filme/substrato e o FFT correspondente para diferentes regiões da amostra S3 ₀₀₁	69
Figura 3-21 - Microscopia eletrônica de transmissão de seção transversal com filtro de energia (EFTEM) no mapa <i>zero loss</i> e no mapa do Mn da amostra S3 ₀₀₁	70
Figura 3-22 – Curvas de magnetização dos filmes finos de Mn ₅ Ge ₃ crescidos sobre GaAs(111). As curvas apresentadas são uma magnificação das regiões correspondentes dos <i>insets</i> . As amostras S1 ₁₁₁ e S2 ₁₁₁ apresentam curvas de magnetização muito similares no plano (direções [01-1] e [2-1-1], enquanto que a amostra S3 ₁₁₁ apresenta um mecanismo de reversão em uma distribuição de campo muito mais ampla e atinge saturação apenas no entorno de 25 kOe para campos magnéticos aplicados ao longo da direção fora do plano. O campo magnético foi aplicado ao longo das direções cristalográficas indicadas correspondentes ao substrato de GaAs.....	72
Figura 3-23 - Curvas de magnetização dos filmes finos de Mn ₅ Ge ₃ crescidos sobre GaAs(001). As curvas apresentadas são uma magnificação das regiões correspondentes dos <i>insets</i> . As amostras S1 ₀₀₁ e S2 ₀₀₁ apresentam curvas de magnetização muito similares no plano (direções [110] e [100], enquanto que a amostra S3 ₀₀₁ apresenta uma inversão de anisotropia no plano. O campo magnético foi aplicado ao longo das direções cristalográficas indicadas correspondentes ao substrato de GaAs.....	74
Figura 3-24 – a) Densidade de estados projetada do Ge-4p e Mn-3d e b) densidade de estados total do Mn ₅ Ge ₃ em função da energia. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo <i>y</i>	76

Figura 3-25 – a) isosuperfícies do campo vetorial de magnetização $m(r)$ e b) campo magnético vetorial de correlação-troca $B_{xc}(r)$. Figura feita com o programa VESTA (<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>) [79].	77
Figura 3-26 – Isosuperfícies do campo magnético vetorial de correlação-troca $B_{xc}(r)$. Isosuperfície a) 0,0065 u.a.c. que melhor ressalta a forma da isosuperfície referente ao Mn_1 e b) 0,0092 u.a.c. que melhor ressalta a forma da isosuperfície referente ao Mn_2 . Figura feita com os programas VESTA [79] e Blender [80].	78
Figura 3-27 – Ilustração da célula unitária do Mn_5Ge_3 e isosuperfícies do campo magnético de correlação-troca sobre o substrato de GaAs(111). As esferas verdes representam os átomos de Ge e as amarelas os átomos de Mn. O hexágono cinza representa a projeção ortogonal ao longo da direção $[111]_s$ do GaAs. As direções cristalográficas apresentadas na imagem seguem as notações $[uvw]_s$ e $[uvw]_f$ para às direções referentes ao substrato e ao filme, respectivamente. Esta imagem foi confeccionada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.0065 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). Figura feita com o programa Blender [80].	79
Figura 3-28 - Isosuperfícies da distribuição do campo magnético de correlação-troca com os eixos referentes as direções cristalográficas do filme de Mn_5Ge_3 e do substrato de GaAs(111). Esta imagem foi montada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.65 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). A figura referente ao Mn_2 apresenta a superposição das três orientações distintas que essa distribuição possui na célula de Mn_5Ge_3 . Figura feita com o programa Blender [80].	80
Figura 3-29 – Ilustração da célula unitária do Mn_5Ge_3 e isosuperfícies do campo magnético de correlação-troca sobre o substrato de GaAs(001). As esferas verdes representam os átomos de Ge e as amarelas os átomos de Mn. Em laranja temos a projeção ortogonal ao longo da direção $[001]$ do GaAs. As direções cristalográficas apresentadas na imagem são referentes ao substrato de GaAs(001). Esta imagem foi confeccionada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.0065 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). Figura feita com o programa Blender [80].	81

Figura 3-30 - Isosuperfícies da distribuição do campo magnético de correlação-troca com os eixos referentes as direções cristalográficas do GaAs. Esta imagem foi montada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.0065 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). Figura feita com o programa Blender [80].	82
Figura 3-31 - Isosuperfícies referentes ao Mn_2 das amostras crescidas sobre substratos de GaAs(001) e GaAs(111). As flechas vermelhas representam a direção de cada nódulo que possui uma componente na direção perpendicular. A flecha preta representa a direção perpendicular nas distribuições referentes ao Mn_5Ge_3 /GaAs(111).	84
Figura 3-32 – Domínios magnéticos em um filme fino em função do fator de qualidade Q e da espessura t . Figura retirada da referência [82].	86
Figura 3-33 – Curvas de magnetização em função da temperatura para filmes finos de Mn_5Ge_3 . Medidas realizadas com um campo magnético de 1 KOe aplicado ao longo da direção $[2-1-1]_s$ do GaAs(111) e $[100]_s$ do GaAs(001).	88
Figura 3-34 – Curvas de magnetização em função da temperatura utilizadas para fazer a análise do efeito magnetocalórico.	90
Figura 3-35 – Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado para as amostras $S3_{001}$ e $S3_{111}$.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes fases da liga binária Mn-Ge e suas características. As fases podem ser ferromagnéticas (FM), antiferromagnéticas (AF), ferrimagnéticas (FiM), magnéticas não-colinear (NC) e não-magnéticas (NM). Dados retirados das referências [22]–[24]. As fases estão separadas em fases sintetizadas em condições padrão de temperatura e pressão (CPTP), sob altas temperaturas (AT) e altas pressões (AP).....	16
Tabela 2 – Nomenclaturas, condições de crescimento e estequiometrias globais das amostras crescidas sobre substratos de GaAs(111) e GaAs(001) e as respectivas temperaturas da célula de efusão de Mn durante o crescimento. Todas as amostras foram crescidas com a célula de efusão do Ge em 1100° C.....	48
Tabela 3 – Estequiometria da liga Mn-Ge presente nos filmes finos crescidos sobre substratos de GaAs.....	52
Tabela 4 – Distâncias interatômicas obtidas do padrão RHEED para os filmes finos de Mn ₅ Ge ₃ crescidos sobre substratos de GaAs(111).	63
Tabela 5 – Distâncias interatômicas obtidas do padrão RHEED para os filmes finos de Mn ₅ Ge ₃ crescidos sobre substratos de GaAs(001).	65
Tabela 6 - Parâmetros de rede obtidos através dos resultados da análise de RHEED e DRX.....	66
Tabela 7 – Magnetização remanente (Mr), magnetização de saturação (Ms) e campo coercivo (Hc). Os valores de Mr sem asterisco se referem as medidas feitas com o campo magnético ao longo do plano das amostras, enquanto que os valores indicados com asterisco se referem as medidas fora do plano. As medidas de Ms e Hc (com exceção da amostra S3 ₀₀₁) apresentam apenas um valor pois os valores no plano e fora do plano são os mesmos.	73
Tabela 8 – Constante anisotrópica de forma K_f , constante anisotrópica uniaxial K_u , energia magnética de saturação, fator de qualidade Q e razão entre a espessura das amostras t e a largura da parede de domínio δw	87
Tabela 9 - Estequiometria e temperatura de Curie das amostras estudadas.....	89
Tabela 10 – Magnitude do vale da variação da entropia magnética ΔS_{mpk} com campo magnético aplicado de 1 T, temperatura no centroide do vale, largura à meia altura (FWHM) e a capacidade de refrigeração RC.	92

Tabela 11 - ΔS_{mpk} normalizado pelo campo para diferentes materiais e suas respectivas temperaturas no pico/vale. As duas linhas em negrito são as amostras estudadas neste trabalho.93

SUMÁRIO

1	Introdução	15
2	Métodos Experimentais	21
2.1	Epitaxia por feixes moleculares	21
2.2	Difração de elétrons de alta energia - RHEED	24
2.3	Difração de raios X	30
2.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	32
2.5	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução	34
2.6	Caracterizações magnéticas	36
2.7	Teoria do funcional de densidade.....	38
3	Resultados e Discussões	45
3.1	Crescimento dos filmes finos de MnGe	45
3.2	Espectroscopia de fotoelétrons (XPS).....	49
3.3	Difração de raios X (DRX)	53
3.4	RHEED	60
3.4.1	Substratos de GaAs	60
3.4.2	Filmes finos de Mn-Ge	63
3.5	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	67
3.6	Magnetismo	71
4	Conclusão	94
5	Referências	95

1 Introdução

Nos últimos 60 anos, ímãs permanentes deixaram de ser apenas componentes usados em algumas funções especializadas como geradores de micro-ondas, motores pequenos e dínamos, e passaram a ser indispensáveis para uma vasta gama de bens de consumo. Neste mesmo período o número de ímãs encontrados em produtos comerciais e industriais aumentou em várias ordens de grandeza. Um dos principais tipos de ímãs permanentes são os magnetos de terras-raras (MTR), que possuem produto energético até 10 vezes maior que ferritas [1], [2]. Apesar do nome, as terras-raras são mais abundantes que mercúrio e tão abundantes quanto chumbo ou estanho [3], porém minérios de terras-raras são distribuídos desigualmente. Apesar da China possuir menos de 40% das reservas de terras-raras comprovadas, ela é responsável pela produção de mais de 90% das terras-raras no mundo [4], isso cria um polo de produção de terras-raras e conseqüentemente gera um grande risco de oferta. A Comissão Europeia e o Departamento de Energia dos Estados Unidos consideram os elementos de terras-raras como sendo o grupo de matérias primas mais crítico e com o maior risco de oferta [5], [6].

Uma estratégia de longo prazo para reduzir o uso de elementos de terras-raras é o desenvolvimento de magnetos livre de terras-raras. Compostos intermetálicos baseados em manganês são estudados como uma possível alternativa livre de terras-raras para magnetos permanentes e como materiais magnéticos com propriedades interessantes para spintrônica [7], [8]. O manganês metálico é um antiferromagneto, mas quando misturado com outros elementos, pode se tornar um ferromagneto forte. Alguns dos sistemas baseados em Mn que exibem ferromagnetismo incluem as ligas do tipo Mn-B, Mn-Ga, Mn-Ge, Mn-Sb, Mn-As, Mn-Bi e o Mn-Al. O composto Mn_5Ge_3 é um candidato promissor para dispositivos usados em aplicações baseadas em spin devido a sua alta polarização de spin de até 42%[9], efeito magnetocalórico grande (9,3 J/Kg K com um campo magnético de 50 kOe) obtido com dopagem de Fe[10], eficiência de injeção dentro de matrizes de semicondutores [11]–[15] e sua estabilidade térmica, além da possibilidade de aprimorar as propriedades magnéticas com adição de carbono, ferro e antimônio [16]–[21].

O diagrama de fase da liga Mn-Ge massiva contém doze fases, seis das quais estão presentes em condições padrão de temperatura e pressão (CPTP): Ge, $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (θ), Mn_5Ge_3 (η), Mn_5Ge_2 (κ), Mn_3Ge (ϵ_1) e Mn_α e outras seis em altas temperaturas (AT): Mn_2Ge (χ), Mn_5Ge_2 (ζ), Mn_3Ge (ϵ), Mn_β , Mn_γ e Mn_δ [22]. O diagrama de fase reporta apenas variações de temperatura e estequiometria, sem considerar a pressão. Porém, novas fases foram sintetizadas sob altas pressões (AP): Mn-Ge_4 , Mn_3Ge_5 , Mn-Ge e Mn_3Ge . A Tabela 1 mostra algumas informações sobre as fases mencionadas acima.

Tabela 1 – Diferentes fases da liga binária Mn-Ge e suas características. As fases podem ser ferromagnéticas (FM), antiferromagnéticas (AF), ferrimagnéticas (FiM), magnéticas não-colinear (NC) e não-magnéticas (NM). Dados retirados das referências [22]–[24]. As fases estão separadas em fases sintetizadas em condições padrão de temperatura e pressão (CPTP), sob altas temperaturas (AT) e altas pressões (AP).

	Composto	Concentração de Mn	Grupo espacial	Estrutura	Ordem magnética	$N_{\text{átomos/célula unitária}}$
CPTP	Ge	0%	$Fd\bar{3}m$	$A4$	NM	2
	$\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (θ)	57,9%	$Pnma$		NC	76
	Mn_5Ge_3 (η)	62,5%	$P6_3/mcm$	$D8_8$	FM	16
	Mn_5Ge_2 (κ)	71,4%	$Ibam$		FIM	28
	Mn_3Ge (ϵ_1)	75%	$14/mmm$	$D0_{22}$	FIM	4
	Mn_α	100%	$I\bar{4}3m111$	$A12$	NC	58
AT	Mn_2Ge (χ)	66,7%	$P6_3/mmc$	$D8_2$	FIM	6
	Mn_5Ge_2 (ζ)	71,4%	$P3c1$		AF	42
	Mn_3Ge (ϵ)	75%	$P6_3/mcm$	$D0_{19}$	NC	8
	Mn_β	100%	$P4_132$	$A13$	NC	20
	Mn_γ	100%	$Fm\bar{3}m$	$A1$	--	1
	Mn_δ	100%	$Im\bar{3}m$	$A2$	--	2
AP	Mn-Ge_4	18%	$I432$		FM	39
	Mn_3Ge_5	37,5%	D_{2d}^8		--	32
	Mn-Ge	50%	$P2_13$	$B20$	AF	8
	Mn_3Ge	75%	$Pm\bar{3}m$	$L1_2$	FM	4

Dentre as fases presentes em condições padrão de temperatura e pressão, o Mn_5Ge_3 se destaca por ser a única fase ferromagnética exibindo uma temperatura de Curie próximo da temperatura ambiente. Já o $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ é um antiferromagneto, e a 295 K, possui uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 13,214 \text{ \AA}$, $b = 15,880 \text{ \AA}$ e $c = 5,0905 \text{ \AA}$ [25]. O Mn_5Ge_3 massivo é um composto intermetálico ferromagnético com uma temperatura de Curie de 304 K [26], momento magnético de

2,6 μ_B /átomo de Mn a 4,2 K [27], constante de anisotropia magnética $K = 4,2 \times 10^6$ erg/cc [26] e um eixo de fácil magnetização ao longo do eixo c da estrutura cristalina hexagonal [26]. Sua estrutura hexagonal é do tipo D_{8h} com parâmetros de rede $a = 7,184$ Å e $c = 5,053$ Å [28]. Esta célula possui dois conjuntos de átomos de manganês que ocupam os sítios cristalográficos 4d (Mn1) e 6h (Mn2) [28]. A Figura 1-1 detalha a rede cristalina das 16 fases conhecidas para as ligas de Mn-Ge.

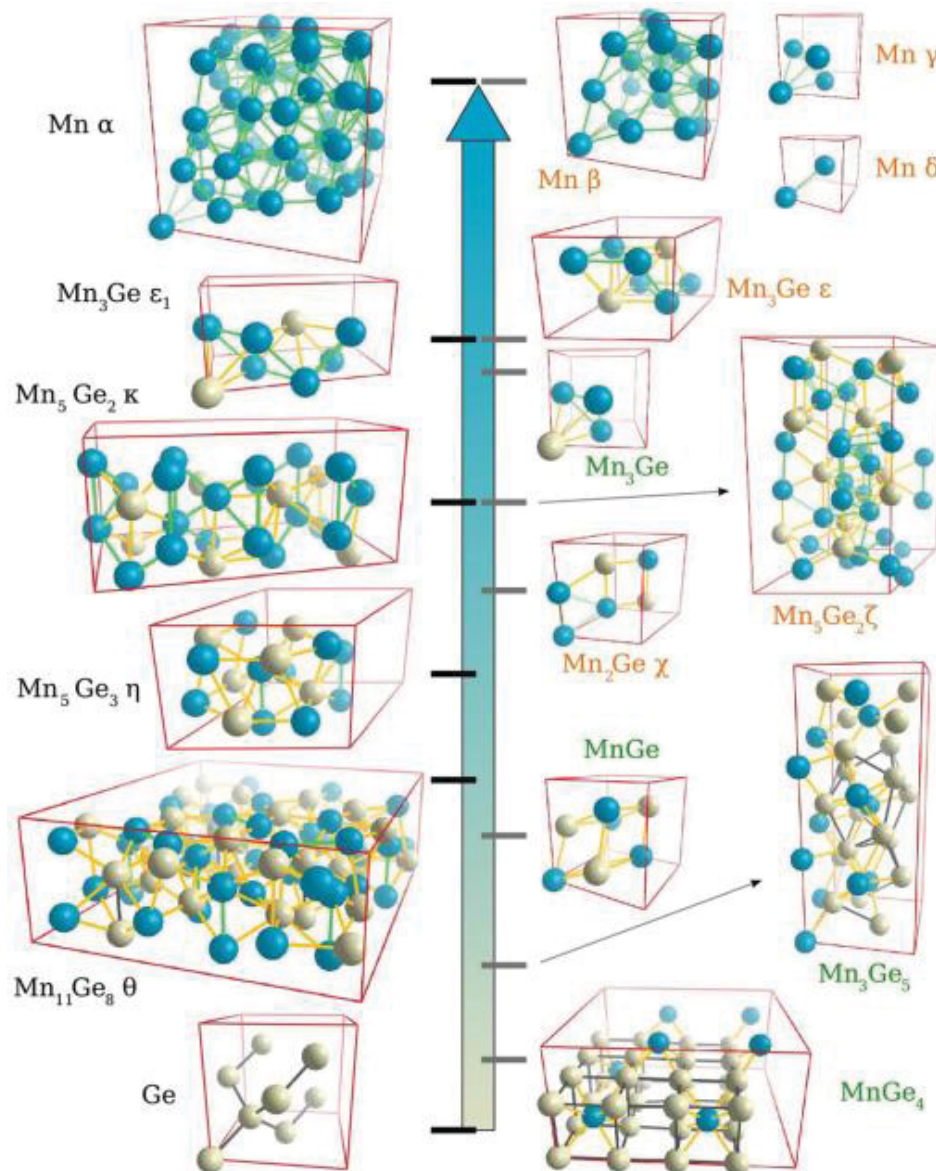


Figura 1-1 – Redes cristalinas das fases conhecidas de Mn-Ge, com variação na concentração de Mn entre 0% (na parte inferior da figura) e 100% (na parte superior da figura). Os átomos de Ge estão em branco e os de Mn em azul. As fases no lado esquerdo são estáveis em condições padrão de temperatura e pressão (CPTP), e no lado direito em alta temperatura (AT) em laranja e alta pressão (AP) em verde. Retirado da referência [24].

Os filmes finos de Mn-Ge contidos neste trabalho apresentam as fases Mn_5Ge_3 e $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. Apesar da complexidade da rede cristalina da fase $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, ela pode ser melhor entendida quando comparada com a fase Mn_5Ge_3 . Ambas as redes são construídas com um mesmo bloco de átomos de Mn e Ge (bloco a). A diferença entre as redes se origina de um segundo bloco formado por seis átomos de Mn para o Mn_5Ge_3 e sete átomos de Mn e um de Ge para o $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, como mostra a Figura 1-2.

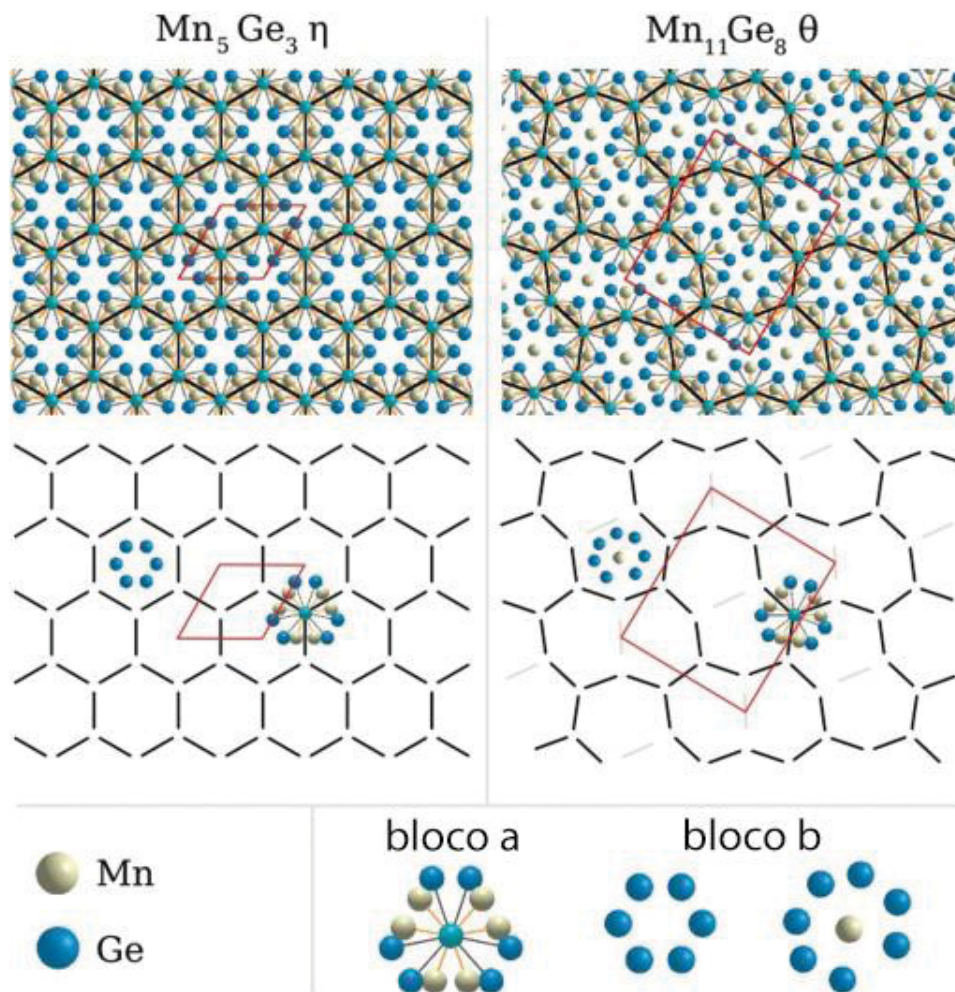


Figura 1-2 – Comparação dentre as estruturas do Mn_5Ge_3 (η) e do $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (θ) vistas do eixo c. Ambas as estruturas tem o mesmo bloco a e a diferença surge do bloco b. A figura também ilustra a organização do bloco a em forma de hexágono para o Mn_5Ge_3 (η) e em forma de “feijão” para o $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ (θ). A célula unitária está representada em vermelho. Adaptado da referência [24].

A liga de Mn_5Ge_3 foi estudada pela comunidade científica sob a forma de filmes finos [29], [30], nano ilhas [31] e nano magnetos embutidos em matrizes semicondutoras por implantação iônica e epitaxia por feixes moleculares [32]–[36]. De acordo com a literatura, assim como na forma massiva, na forma de filme fino o

Mn_5Ge_3 é ferromagnético a temperatura ambiente mas nesse caso possui uma temperatura de Curie $T_c=296$ K [12]. Também foi reportada a auto formação de nano colunas ferromagnéticas ricas em Mn quando o filme é depositado em substratos de Ge [37]–[39]. Atualmente acredita-se que as fases como Mn_5Ge_3 e $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ se formam uma vez que a concentração de manganês passe do limite de solubilidade, de aproximadamente 9%, e que essas fases são responsáveis pelo ferromagnetismo a temperatura ambiente [40]. Li *et al.* observaram a formação dessas fases quando o filmes finos de Mn-Ge foram crescidos sobre substratos de GaAs(001) com concentrações de manganês entre 25% e 42% [41]. Dados experimentais mostram que o Mn tem uma tendência forte de se agregar e formar precipitados e nanoestruturas metálicas [37], [42]–[44]. A baixa solubilidade do Mn no Ge ainda é um obstáculo para aumentar a temperatura de Curie. Porém, como as nanoestruturas de Mn-Ge estão imersas em uma matriz de germânio, este material combina as propriedades magnéticas das nanoestruturas magnéticas metálicas de ligas Mn-Ge com importantes características de semicondutores, tornando este sistema um bom candidato para futuros dispositivos para spintrônica. Além disso, já foi observado o efeito magnetocalórico, ou apenas MCE (MCE - *Magnetocaloric Effect*), em filmes finos de Mn_5Ge_3 [45]–[47]. O efeito magnetocalórico se manifesta com uma variação adiabática de temperatura em alguns materiais magnéticos quando um campo magnético externo é variado. O MCE é considerado um dos mais importantes efeitos termodinâmicos para implementações tecnológicas. Ele poderia ser utilizado em aplicações médicas, como por exemplo; entrega controlada de drogas ou substâncias biomédicas para locais específicos do corpo humano, que requer resfriamento local de polímeros termo-sensíveis; ou ainda, para aplicações em hipertermia magnética, onde é induzido um aquecimento local por um mecanismo magnético. O Mn_5Ge_3 pode, portanto, ser utilizado para futuras aplicações que combinem propriedades de spin com propriedades térmicas.

Neste trabalho, foram estudados sob os pontos de vista estrutural, magnético e químico, filmes finos de Mn-Ge crescidos nos substratos de GaAs(111)B e GaAs(001). Além disso, este trabalho visa estudar a possibilidade de substituir magnetos de terras-raras pela liga Mn_5Ge_3 em algumas aplicações. A literatura reporta poucos estudos de filmes finos da liga de Mn_5Ge_3 sobre substratos de GaAs. Para dispositivos spintrônicos que utilizam condutância elétrica pelo elemento ferromagnético, a

integração com tecnologias baseadas em GaAs é importante devido ao fato de substratos de GaAs minimizarem efeitos de condutância paralela quando comparados com substratos de Ge em temperatura ambiente [48]. Portanto, os dados deste trabalho auxiliam na compreensão e viabilização da integração da liga Mn_5Ge_3 nas tecnologias baseadas em GaAs.

2 Métodos Experimentais

2.1 Epitaxia por feixes moleculares

Os filmes de Mn-Ge foram crescidos pela técnica de epitaxia por feixes moleculares (MBE - *molecular beam epitaxy*). O crescimento epitaxial consiste no depósito de uma camada cristalina sobre um substrato cristalino, com o alinhamento de um ou mais planos cristalinos da camada depositada com a estrutura cristalina do substrato. A técnica MBE opera em ambiente de ultra alto vácuo (UHV - *ultra high vacuum*) ($< 10^{-9}$ mbar) e permite o controle de espessura e composição dos filmes favorecendo o crescimento de materiais cristalinos. O ambiente de ultra alto vácuo garante que o livre caminho médio dos átomos e/ou moléculas a serem depositados seja maior que o tamanho da câmara MBE, ou seja, a probabilidade de colisão entre moléculas é inferior à probabilidade de colisão das moléculas com as paredes de câmara. Outra consequência do ambiente em UHV é que o tempo de formação de uma monocamada de impurezas é extremamente reduzido. Por exemplo, uma monocamada de N₂ consistindo de aproximadamente 10^{15} átomos/cm² se formaria em um tempo da ordem de 3 ms em uma pressão de 1 mbar e em temperatura ambiente. Já em uma pressão da ordem de 10^{-8} mbar, esse tempo de formação de uma monocamada é de quase uma hora [49].

A Figura 2-1 mostra um diagrama simplificado da câmara MBE. As células de efusão do tipo Knudsen contêm o material a ser depositado e são aquecidas por uma resistência gerando um feixe molecular. As células estão dispostas de modo que os feixes moleculares de todas as células incidam sobre a superfície do substrato. Cada célula possui um obturador que permite interromper o feixe molecular. O fluxo molecular, e consequentemente a taxa de deposição e a estequiometria da amostra, é determinada pela temperatura das células de efusão, as quais, por sua vez, são controladas por uma fonte que aplica corrente nas resistências de aquecimento.

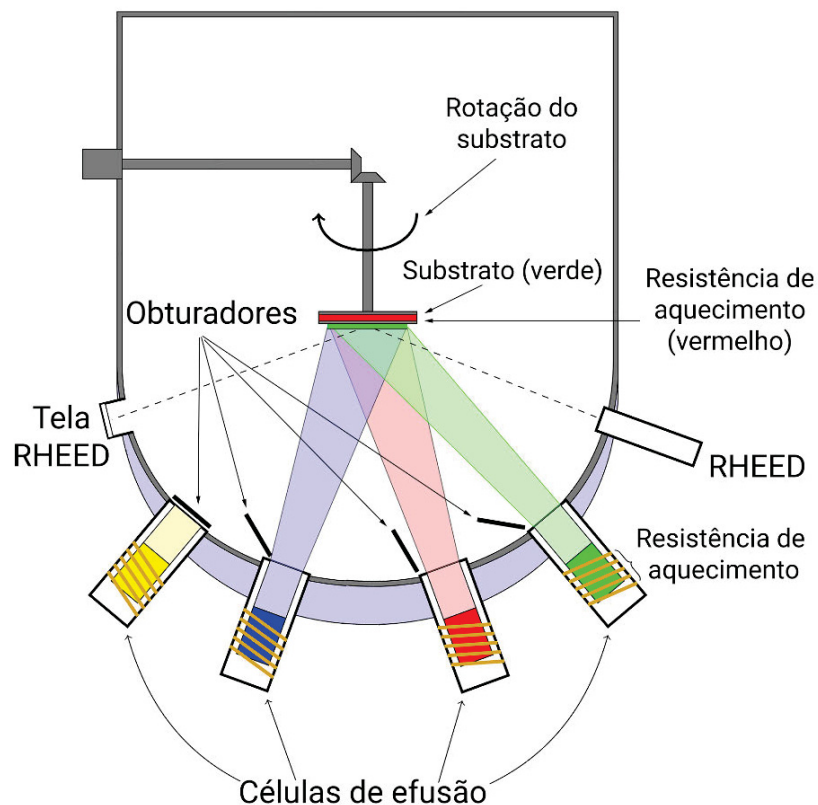


Figura 2-1 – Diagrama simplificado de uma câmara de crescimento por epitaxia de feixe molecular. Todas as células de efusão estão posicionadas de modo que os seus respectivos feixes moleculares incidam sobre o substrato.

Durante o crescimento é possível aquecer o substrato com uma resistência que se encontra atrás do porta-amostra. A temperatura do substrato (T_s) influencia a mobilidade de difusão das partículas que chegam no substrato. Outro parâmetro determinante na mobilidade de difusão é a energia com que as partículas chegam no substrato. Como o sistema opera em UHV, não ocorre dissipação significativa de energia e o feixe molecular tem energia cinética proporcional à temperatura da célula de efusão (T_e). O crescimento pode ocorrer de diferentes modos que dependem da mobilidade de difusão, energia de ligação entre os átomos do feixe e da energia de ligação entre os átomos da superfície e os átomos do feixe. A Figura 2-2 ilustra os possíveis tipos de crescimento epitaxial de filmes finos. O modo Frank-Van der Merwe é conhecido como modo camada-por-camada, no qual uma camada é completamente preenchida antes de formar a camada seguinte. No modo *step-flow* ou lance-de-escada o crescimento é determinado pelo corte do substrato, situação na qual os

planos da superfície não coincidem com os planos atômicos, gerando terraços atômicos ou degraus. Os modos Stranski-Krastanov e Volmer-Weber são similares, com a formação de ilhas, diferenciando-se pelo crescimento de uma monocamada ou poucas camadas antes da formação das ilhas no modo Stranski-Krastanov. Por fim temos o modo colunar. Este modo de crescimento também se inicia com a formação de ilhas, porém, neste caso, a deposição dos átomos seguintes ocorre preferencialmente sobre as ilhas, favorecendo a formação de colunas.

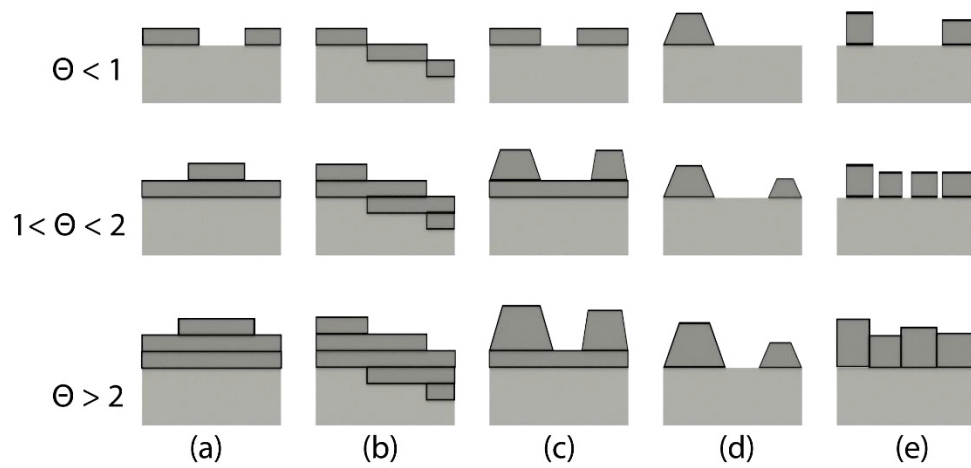


Figura 2-2 – Ilustração dos possíveis modos de crescimento epitaxial. (a) Frank-van der Merwe ou camada-a-camada, (b) step flow ou lance-de-escada, (c) Stranski-Krastanov ou camadas-e-ilhas, (d) Volmer-Weber ou crescimento em ilhas e (e) Colunar. Θ representa o número de monocamadas depositadas.

Durante o crescimento também é possível monitorar *in situ* e em tempo real a superfície da amostra utilizando a técnica de difração de elétrons de alta energia (RHEED), e com um manipulador é possível rotar o substrato para fazer a difração ao longo de diferentes direções cristalográficas do substrato e obter parâmetros característicos como modo de crescimento e a separação atômica na superfície de crescimento como será descrito a seguir.

2.2 Difração de elétrons de alta energia - RHEED

A difração de elétrons de alta energia, também chamada apenas por sua sigla RHEED (RHEED - *reflection high-energy electron diffraction*), é uma técnica de análise estrutural que permite o monitoramento *in situ* e em tempo real da estrutura cristalina superficial durante o crescimento. É uma técnica relativamente simples de ser implementada, necessitando apenas de um canhão de elétrons, uma tela fosforescente e uma superfície limpa. O feixe de elétrons é monocromático e a energia utilizada geralmente tem um valor entre 8 e 20 keV. O feixe incide com um ângulo rasante ($\theta \sim 3^\circ$) sobre o substrato, no qual sofre difração pelos átomos da superfície gerando um padrão de difração que é projetado na tela fosforescente, como mostra a Figura 2-3.

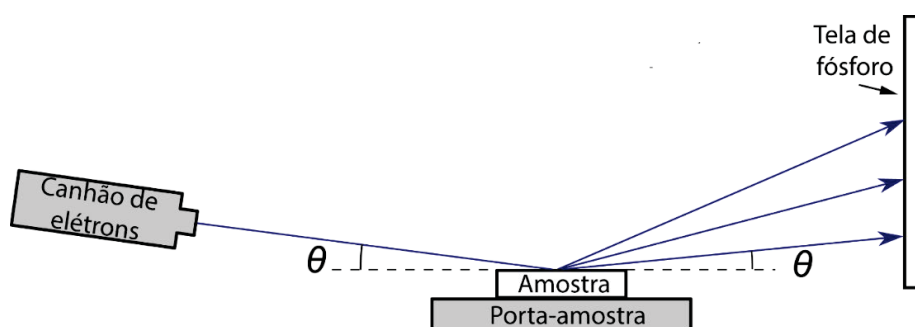


Figura 2-3 – Esquema da geometria utilizada na técnica RHEED.

O RHEED é sensível apenas às primeiras camadas atômicas da rede cristalina, pois conta com uma pequena profundidade de penetração. Devido à sua geometria, esta técnica é bastante sensível à topologia do substrato, como terraços e degraus atômicos por exemplo, podendo mudar significativamente tanto a intensidade quanto a forma do feixe difratado. Durante o crescimento de um filme fino, em condições adequadas, essa mudança na intensidade do feixe difratado pode nos dar informações sobre a taxa de deposição.

Se os vetores de onda incidente \mathbf{k}_i e difratado \mathbf{k} possuírem módulos iguais, isso indica que os elétrons incidentes sofreram espalhamento elástico após interagirem com a superfície da amostra. A Figura 2-4 mostra a esfera de Ewald [50], uma esfera imaginária que passa pelo arco formado pelos vetores \mathbf{k}_i e \mathbf{k} . Também é mostrado um

semicírculo L , de raio R , chamado de Zona de Laue, que se localiza em uma interseção entre a rede recíproca e a esfera de Ewald. O padrão de RHEED é, então, formado na interseção entre a esfera de Ewald e a rede recíproca. O espaçamento entre as raias de difração no padrão do RHEED é inversamente proporcional ao espaçamento interatômico do substrato ou filme depositado. Portanto, considerando um espalhamento elástico dos elétrons, o padrão de RHEED nos fornece informação sobre as distâncias interatômicas da superfície.

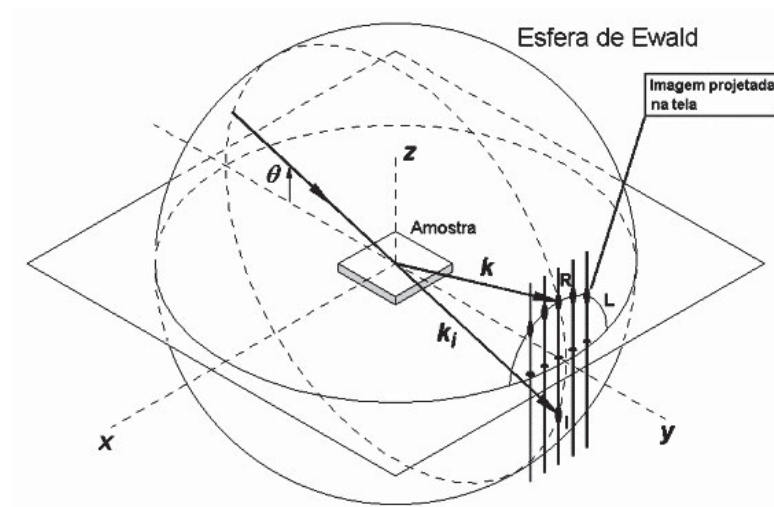


Figura 2-4 – Esquema ilustrando a esfera de Ewald e a projeção na tela fosforescente. Retirada da referência [51].

Os principais elementos geométricos para obtenção das distâncias interatômicas estão apresentados na Figura 2-5. A imagem projetada na tela fosforescente é capturada por uma câmera CCD em que se pode observar as raias de difração com separação D . Sabendo a distância L entre a tela fosforescente e a amostra e o comprimento de onda do elétron incidente λ , podemos determinar a distância interatômica d .

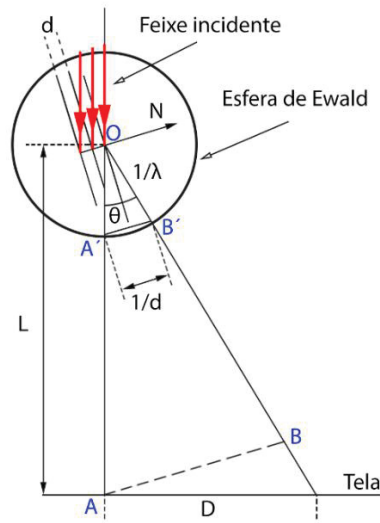


Figura 2-5 – Esquema ilustrando a relação entre a distância D observada na tela fosforescente e a distância interatômica d . Figura adaptada da referência [52]

O raio da esfera de Ewald é dado por $1/\lambda$, e λ por sua vez é dado pela expressão:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \quad (2-1)$$

na qual h é a constante de Planck, m_0 é a massa de repouso do elétron, e é a carga elementar do elétron e U é a energia do elétron. O canhão de elétrons utilizado para este trabalho tem um feixe de elétrons com energia de 10 keV, resultando em um comprimento de onda de $\lambda = 12,3$ pm. Utilizando semelhança de triângulos com os triângulos formados por $OA'B'$ e OAB e considerando a distância $AB \sim D$, temos:

$$\frac{L}{D} = \frac{1/\lambda}{1/d} \quad (2-2)$$

Assim podemos reescrever a equação acima para obtermos uma expressão para d :

$$d = \frac{\lambda L}{D} \quad (2-3)$$

Além da informação sobre as distâncias interatômicas, o RHEED também fornece informações qualitativas a respeito da superfície. Como o comprimento de penetração do feixe de elétrons é muito pequeno, o volume amostrado pode ser aproximado para uma superfície bidimensional para a construção da rede recíproca [53], [54]. A rede recíproca resultante é, então, um conjunto de bastões unidimensionais ao longo da direção perpendicular à superfície. Em uma situação ideal, o feixe de elétrons incidente é perfeitamente monocromático e a superfície amostrada é perfeitamente plana constituída de um conjunto periódico bidimensional de átomos. Portanto, a interseção da esfera de Ewald e da rede recíproca do material, neste caso, será constituída por um conjunto de pontos ao longo das zonas de Laue, como mostra a Figura 2-6-a) e -b). Já em condições reais, o feixe de elétrons não é perfeitamente monocromático, fazendo com que a casca esférica de Ewald tenha uma espessura. Além disso, o tamanho finito do cristal, vibrações da rede cristalina devido à temperatura e degraus atômicos na superfície amostrada, fazem com que os bastões da rede recíproca deixem de ser unidimensionais, e passam a ter um raio finito [53], [54], como ilustra a Figura 2-6-c). Como o raio da esfera de Ewald é muito grande, os bastões da rede recíproca são quase tangenciais a superfície da esfera, portanto, variações na espessura dos bastões e da casca esférica causam mudanças significativas no padrão de difração observado. O padrão RHEED observado em condições reais para uma superfície lisa com pequenos degraus e terraços atômicos, é constituído de raias alongadas ao longo das zonas de Laue, como pode ser observado na Figura 2-6-d).

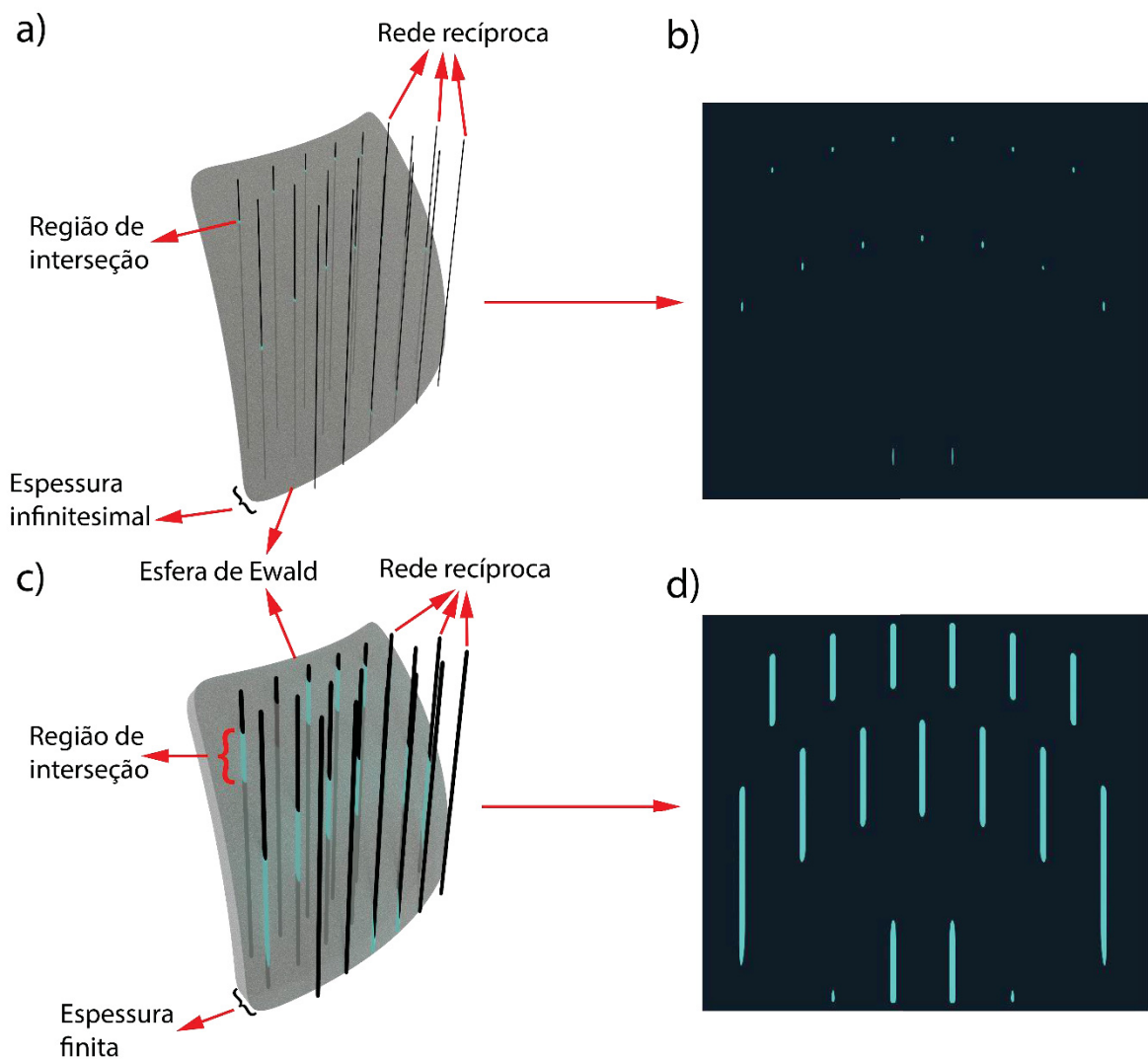


Figura 2-6 – Ilustração representando a interseção entre a esfera de Ewald e a rede recíproca em a) um caso ideal e d) um caso real. A região de interseção dá origem ao padrão de RHEED, b) no caso ideal esse padrão é constituído de pontos, d) já no caso real o padrão é constituído de raias alongadas.

No caso de uma superfície rugosa, a difração por reflexão, que ocorre em uma rede recíproca bidimensional, deixa de ser predominante e os elétrons passam a ser transmitidos pela rugosidade da superfície. Isto resulta em uma difração por transmissão e a esfera de Ewald intercepta pontos de uma rede tridimensional formando um padrão de difração com pontos fixos na tela. Por fim, em um material policristalino o padrão de RHEED resultante é composto de semicírculos que não dependem da direção relativa em que o feixe incide sobre a amostra.

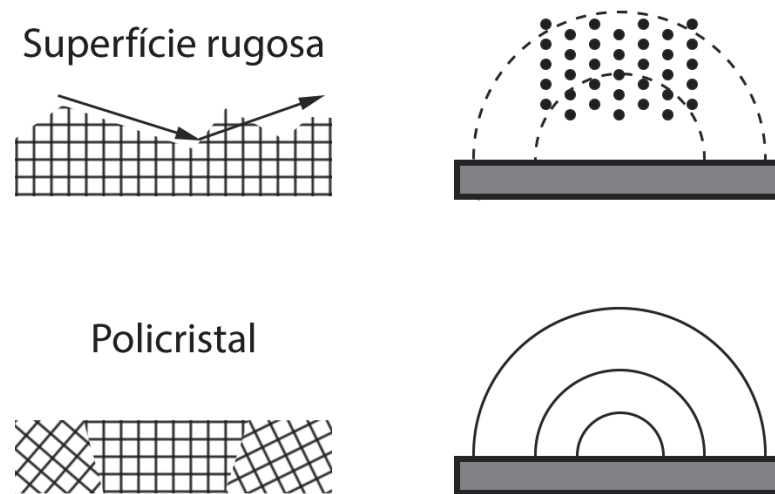


Figura 2-7 – Esquema ilustrando os principais tipos de padrão de RHEED e as respectivas topografias e estruturas de superfície associadas. Adaptado da referência [55].

Apesar de ser possível extrair a informação referente a um espaçamento interplanar, nem sempre é simples relacionar este espaçamento com a estrutura cristalina do material analisado. Este problema surge do fato que o feixe de elétrons tem uma área de aproximadamente 1 mm^2 , isso faz com que a análise do RHEED seja referente a uma média de uma região relativamente grande quando comparada com os domínios da estrutura cristalina. Outra dificuldade na análise está relacionada ao que chamamos de reconstruções, que são ordenamentos especiais de átomos de superfície devido à quebra de simetria espacial nesta localidade e que impõem condições de contorno para a distribuição eletrônica local. Por vezes a reconstrução das posições atômicas superficiais é complicada e imagens da superfície em escala atômica usando microscopia de tunelamento são necessárias para a análise adequada das difrações RHEED.

2.3 Difração de raios X

Um experimento de difração de raios X (DRX) envolve a criação da radiação com comprimento de onda na faixa de raios X e a interação desta radiação com o material sob estudo, gerando os padrões de difração que podem ser analisados para obter o espaçamento entre planos atômicos. Radiações no comprimento de onda dos raios X são produzidas bombardeando-se um alvo metálico, geralmente cobre, com um feixe de elétrons emitidos de um filamento aquecido, usualmente de tungstênio. O feixe incidente vai ionizar os elétrons da camada K (1s) dos átomos do alvo. Os elétrons ionizados deixam vacâncias que são preenchidas por elétrons da camada L (2p) ou da camada M (3p), o resultado é a emissão de raios X, dando origem as linhas K_α e K_β , respectivamente, como mostra a Figura 2-8. A linha K_α é um dublete, com uma pequena diferença de energia provinda da energia de interação spin-orbita.

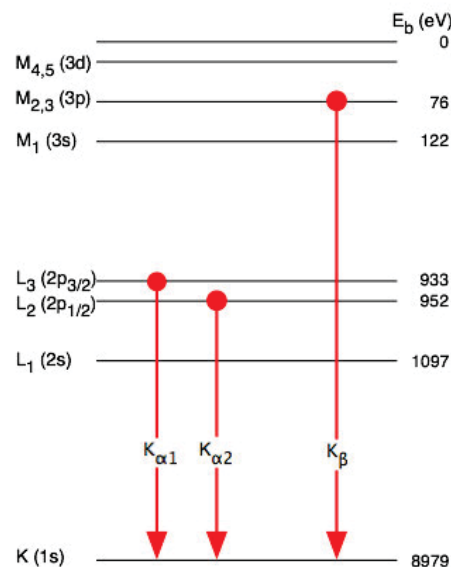


Figura 2-8 - Níveis atômicos envolvidos nas emissões K_α e K_β do cobre.

Na caracterização de materiais cristalinos, o feixe de raios X incide sobre um material constituído de átomos ordenados de maneira periódica, cuja distância d entre os átomos é próxima do comprimento de onda do feixe incidente. O feixe incide sobre este material com um dado ângulo θ e é difratado com um ângulo 2θ , como ilustra a Figura 2-9.

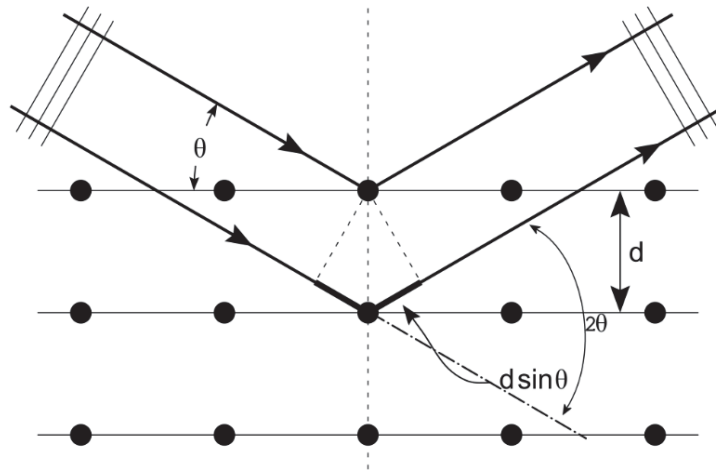


Figura 2-9 - O feixe incidente vem da esquerda, sendo espalhado pelos elétrons em cada átomo. Se os átomos estiverem ordenados simetricamente com uma distância d entre os planos atômicos, teremos uma diferença de caminho dos feixes dada por $2d \sin \theta$, na qual θ é o ângulo entre o feixe e o plano da amostra.

Os feixes de raios X que foram difratados pelos planos atômicos do material sofrem interferência destrutiva e construtiva. Para ocorrer interferência construtiva, é preciso que a diferença de caminho entre os feixes seja igual a um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ . Assim, temos a lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-4)$$

Portanto, cada pico no difratograma indica que a condição de Bragg foi satisfeita naquele ângulo θ . A partir deste ângulo, podemos calcular o espaçamento interplanar d se o comprimento de onda λ for conhecido. Os espaçamentos interplanares podem ser comparados com valores da literatura, e com isso, podemos identificar as fases que constituem o material estudado.

2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *x-ray photoelectron spectroscopy*) consiste em analisar a energia cinética dos elétrons emitidos (chamados de fotoelétrons) a partir de uma superfície excitada por fótons. A superfície de um material é irradiada por um feixe de raios X (por exemplo, Mg K_{α} – 1253,6 eV ou Al K_{α} – 1486,6 eV), que excita os elétrons do material fazendo com que eles sejam emitidos por efeito fotoelétrico. Como o livre caminho médio dos elétrons em um sólido é relativamente pequeno, em um experimento típico de XPS apenas os elétrons originados das primeiras camadas atômicas (1 ~ 3 nm) chegam no detector e contribuem para as linhas principais do espectro medido, tornando o XPS uma técnica mais sensível à superfície.

Fótons de raios X com energia $h\nu$ interagem com os átomos na região da superfície, como mostra a Figura 2-10, fazendo com que elétrons sejam emitidos com uma energia cinética dada por:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2-5)$$

na qual ϕ é a função trabalho do analisador de elétrons e E_B é a energia de ligação do orbital atômico de onde o elétron se originou. Devido ao fato de cada elemento ter um conjunto característico de energias de ligação, o XPS permite determinar quais os elementos presentes bem como sua concentração na superfície da amostra. Estes resultados podem indicar fases esperadas dos materiais depositados a serem comparados com os obtidos por DRX e/ou RHEED por exemplo.

Além dos elétrons emitidos durante o processo fotoelétrico, pode haver a emissão de elétrons Auger por causa da relaxação dos íons excitados. Após o processo fotoelétrico, a vacância deixada pelo fotoelétron pode ser ocupada por um elétron de uma camada mais externa, causando a emissão de um segundo elétron, chamado de elétron Auger.

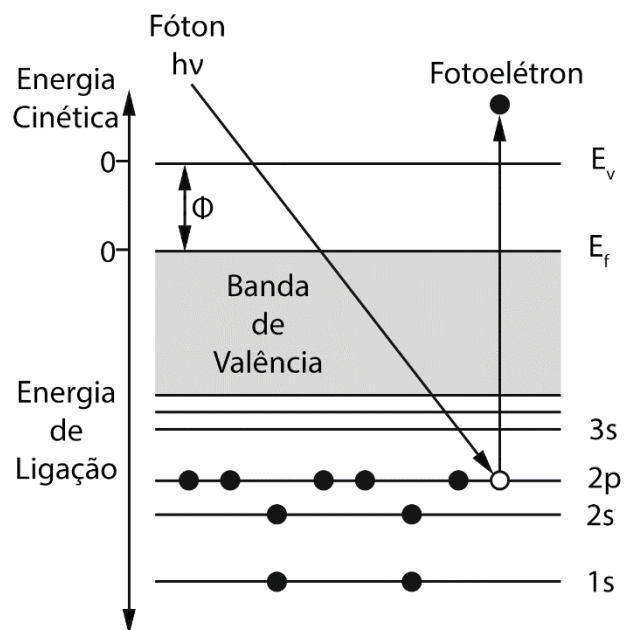


Figura 2-10 – Diagrama de níveis de energia para a emissão de um fotoelétron.

As medidas de XPS exigem uma câmara de ultra-alto vácuo (pressão menor que 10^{-9} mbar). O sistema utilizado neste trabalho está acoplado com a câmara MBE, permitindo análises de XPS *in situ* e garantindo uma análise de amostras sem contaminantes externos. A calibração da função trabalho do espectrômetro foi feita medindo a energia de ligação referente aos picos 4f de uma amostra padrão de ouro. O sistema também conta com um analisador de elétrons com defletores eletrostáticos hemisférico, que funciona como um filtro de energia, selecionando os elétrons excitados por raios X e detectores do tipo *channeltrons*. O sistema XPS utilizado neste trabalho está instalado no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI), o qual faz parte do departamento de física da Universidade Federal do Paraná.

Os filmes finos de Mn-Ge apresentados neste trabalho foram crescidos pela técnica MBE e caracterizados pelas técnicas de DRX, XPS e RHEED. Os resultados obtidos das caracterizações estão apresentados no capítulo seguinte.

2.5 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

A imagem da microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *transmission electron microscopy*) é formada pela propagação de um feixe de elétrons de alta energia (entre 100 e 300 KeV) em uma amostra. Os elétrons interagem com a amostra e a imagem resultante é magnificada por uma série de lentes, como ilustra a Figura 2-11.

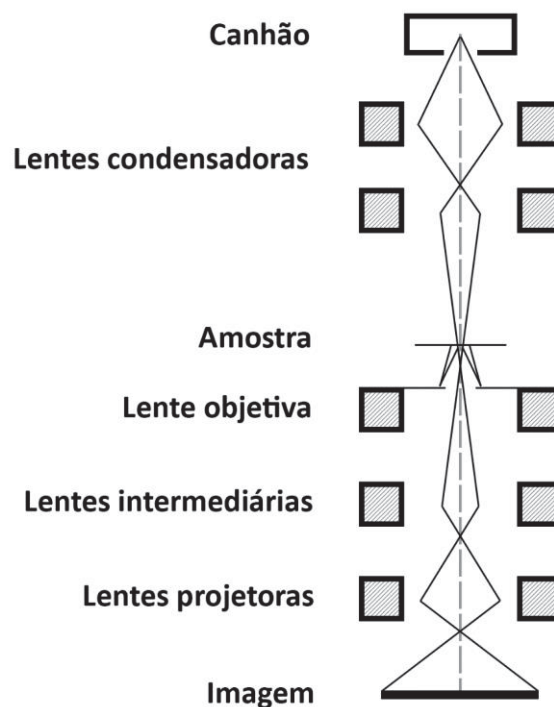


Figura 2-11 - Esquema ilustrativo de um microscópio eletrônico de transmissão.

Esta técnica pode prover informações acerca da morfologia, composição e cristalografia da amostra. Os elétrons são gerados em um canhão de elétrons que usa um filamento termiônico (fios de tungstênio ou monocristais de LaB_6) ou então faz a emissão de elétrons por efeito de campo. Os elétrons podem interagir com os átomos da amostra de duas maneiras distintas. O espalhamento elástico, que se caracteriza pela energia cinética do elétron interagente ser a mesma antes e depois da interação. Como existe uma diferença muito grande de peso entre o elétron interagente e o átomo, na prática, existe uma quantidade insignificante de energia cinética e momento sendo transferidos do elétron para o átomo, tornando esses eventos de espalhamento

essencialmente elásticos. A informação da amostra está contida nos elétrons espalhados. Já o espalhamento inelástico ocorre quando a quantidade de energia cinética do elétron não é conservada. O processo de espalhamento inelástico é menos localizado que o espalhamento elástico e não contribui para a informação de alta resolução. A formação da imagem na microscopia de transmissão pode ocorrer de dois modos. Um deles utiliza o feixe de elétrons direto, composto pelos elétrons que não sofreram mudança de trajetória em relação ao feixe incidente. No outro caso, são os elétrons que sofreram espalhamento elástico. A seleção de qual modo será utilizado é feita por uma abertura circular localizada no plano focal posterior da lente objetiva. Se a abertura for grande o suficiente, vários feixes passarão e a imagem é formada pela interferência entre os feixes espalhados e os feixes diretos. Se o poder de resolução do microscópio for grande o suficiente e a amostra apresentar uma estrutura atômica cristalina adequada, imagens de alta resolução serão obtidas.

2.6 Caracterizações magnéticas

As curvas de histereses que serão apresentadas na seção 3.6 foram feitas utilizando-se um PPMS (PPMS - *Physical Property Measurement System*) equipado com a opção de medida de magnetometria de amostra vibrante (VSM - *Vibrating Sample Magnetometer*).

O funcionamento do VSM baseia-se na vibração da amostra próxima de uma bobina de detecção que permite medir sincronicamente a tensão induzida. Um par de bobinas supercondutoras gera um campo magnético uniforme na região da medida que induz uma magnetização na amostra.

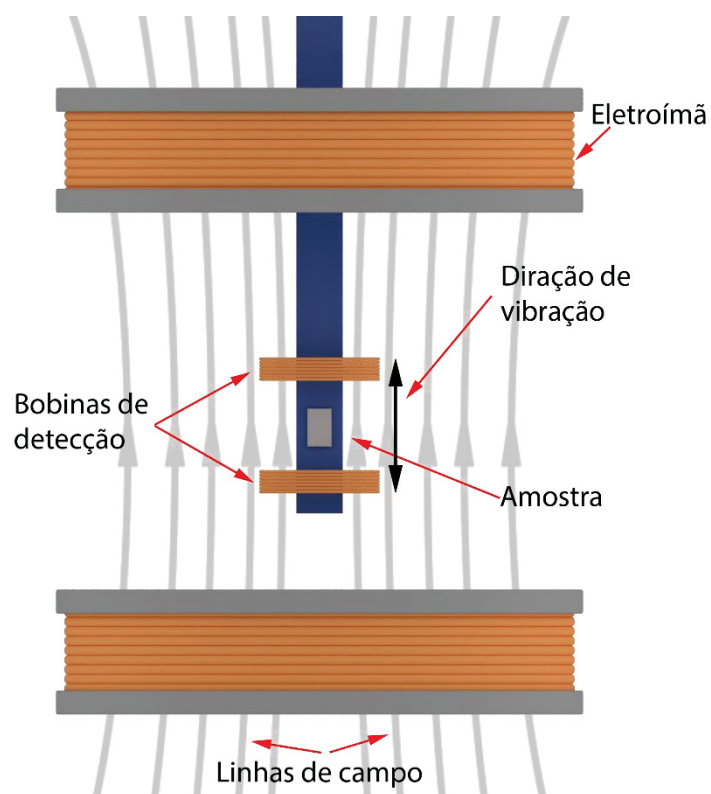


Figura 2-12 – Esquema ilustrativo de um magnetômetro VSM.

Como pode ser observado na Figura 2-12, a amostra é presa em um suporte de quartzo que oscila senoidalmente dentro de bobinas de detecção. A vibração da amostra cria uma variação de fluxo magnético nas bobinas de detecção, que por sua vez induz uma tensão V_{bobina} nessas bobinas. A tensão induzida nas bobinas é proporcional ao momento magnético da amostra e pode ser descrita pela equação:

$$V_{bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (2-6)$$

na qual Φ é o fluxo magnético agindo nas bobinas de detecção, z é a posição vertical da amostra em relação à bobina e t é o tempo.

Os ciclos de histereses que serão apresentados neste trabalho foram realizados na temperatura de 10 K com o campo magnético aplicado ao longo das principais direções cristalográficas do substrato de GaAs.

No caso das medidas de magnetização em função da temperatura, estas foram realizadas usando um magnetômetro SQUID (SQUID - *Superconducting quantum interference device*). O dispositivo SQUID consiste de dois supercondutores separados por finas camadas de material não-supercondutor, formando duas junções Josephson paralelas, como ilustra a Figura 2-13. Em um anel supercondutor, o fluxo magnético total que passa por ele é quantizado. Assim sendo, surgirá uma corrente interna no supercondutor de modo a manter o fluxo magnético total igual a um múltiplo inteiro de um quantum de fluxo magnético. Se uma corrente constante de *bias* for mantida no dispositivo SQUID, a tensão medida oscilará com a mudança de fase nas duas junções Josephson, que por sua vez depende da variação de fluxo magnético. A contagem das oscilações permite medir a variação de fluxo que ocorreu.

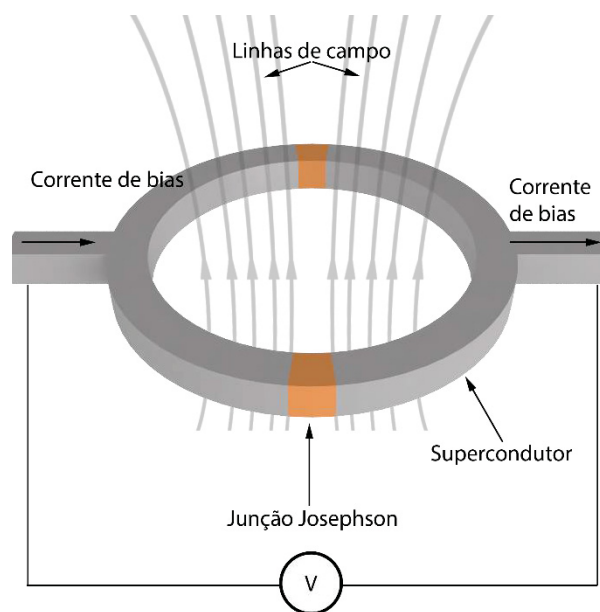


Figura 2-13 – Esquema ilustrativo de um dispositivo SQUID.

2.7 Teoria do funcional de densidade

A teoria do funcional de densidade, ou apenas DFT (DFT - *density-functional theory*), permite obter uma solução aproximada da equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos. Se o sistema em questão possui N núcleos, o problema a ser resolvido contém N+ZN (em que Z é o número atômico do átomo) partículas interagindo eletromagneticamente. A hamiltoniana para esse sistema de muitos corpos é:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i + \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i + \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (2-7)$$

na qual a massa do elétron na posição \vec{r}_i é m_e e os núcleos têm massa M_i e estão nas posições R_i . O operador energia cinética para os núcleos é dado pelo primeiro termo, e o segundo termo é o operador energia cinética para os elétrons. A interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons, entre elétrons e elétrons e entre núcleos e núcleos são dadas pelos termos restantes, respectivamente. Não é possível resolver este problema de maneira exata, sendo necessário fazer aproximações para chegar em uma solução.

A primeira aproximação, chamada de aproximação de Born-Oppenheimer, vem do fato que os núcleos são muitos mais lentos e pesados que os elétrons, portanto, podemos considerar que os núcleos estão parados em relação aos elétrons. Deste modo podemos considerar os núcleos como “externos” à nuvem eletrônica. Esta aproximação nos deixa com ZN partículas negativas interagindo e se movendo no potencial dos núcleos, que agora é considerado um potencial externo. Neste caso a energia cinética dos núcleos é considerada como nula e sua energia potencial é meramente uma constante. Portanto, ficamos com a energia cinética dos elétrons \hat{T} , a energia potencial devido à interação elétron-elétron \hat{V} e a energia potencial dos elétrons no potencial dos núcleos \hat{V}_{ext} . Assim:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2-8)$$

Na equação 2-6, pode-se notar que as energias cinética e potencial devido às interações elétron-elétron são independentes do tipo de sistema de muitos elétrons, ou seja, o tipo de átomos e a posição deles. Essa informação, de tipo de átomos e suas respectivas posições, está contida no potencial externo \hat{V}_{ext} .

O problema de muitos corpos se tornou mais simples depois da aproximação de Born-Oppenheimer, porém o problema ainda é muito complexo para ser resolvido. Existem vários métodos para simplificar ainda mais o problema de forma a torná-lo tratável.

O DFT foi formalmente estabelecido em 1964 com dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [56]. A formulação tradicional dos dois teoremas é:

Primeiro: Existe uma correspondência única entre a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ do sistema de muitos elétrons e o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, em que a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ determina de maneira unívoca o potencial sentido pelos elétrons $V_{ext}(\vec{r})$ (a menos de uma constante).

Segundo: Para N elétrons interagentes se movendo em um potencial $V_{ext}(\vec{r})$, a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ minimiza o funcional:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2-9)$$

no qual o funcional de densidade de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ é universal para qualquer sistema de muitos elétrons.

O primeiro teorema diz que dado uma densidade do estado fundamental é possível encontrar um único potencial externo. Todas as quantidades observáveis podem ser recuperadas apenas da densidade e de maneira unívoca, pois toda a informação sobre um átomo, molécula ou sólido está contida na densidade, ou seja, elas podem ser escritas como funcionais da densidade. Se a densidade do estado fundamental for conhecida, a contribuição do potencial externo para a energia total pode ser calculada de maneira exata. Como o funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$

não contêm nenhuma informação sobre os núcleos e suas posições, pois ele é um funcional universal para qualquer sistema de muitos elétrons, existe, a princípio, uma expressão para $F_{HK}[\rho]$ que pode ser usada para todo átomo, molécula ou sólido.

O segundo teorema torna possível usar o princípio variacional de Rayleigh-Ritz para achar a densidade do estado fundamental. A densidade que minimizar $E[\rho]$ é a densidade do estado fundamental referente ao potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Isso só pode ser feito se for conhecido $F_{HK}[\rho]$ ou uma aproximação.

As equações de Kohn-Sham, publicadas em 1965 [57], são procedimentos práticos para obter a densidade do estado fundamental e tornam o DFT uma ferramenta prática. O funcional de energia para a hamiltoniana exata $E_e[\rho]$ é:

$$E_e = T + V \quad (2-10)$$

na qual T e V são os funcionais exatos para a energia cinética e potencial elétron-elétron. A contribuição de correlação é definida como:

$$V_c = T - T_0 \quad (2-11)$$

em que T_0 é o funcional para a energia cinética dos elétrons não interagentes de um gás de elétrons. A contribuição de troca por sua vez, é definida em função da contribuição de Hartree V_H [58]:

$$V_x = V - V_H \quad (2-12)$$

Assim, podemos escrever o funcional de Hohenberg-Kohn como:

$$F_{HK} = T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \quad (2-13)$$

na qual V_{xc} é o funcional de energia de correlação-troca. Se assumirmos que conhecemos V_{xc} , podemos escrever o funcional de energia para um gás clássico de

elétrons não interagentes, sujeitos a dois potenciais externos, um devido aos núcleos e outro dos efeitos de troca e correlação.

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2-14)$$

E a hamiltoniana correspondente, chamada de hamiltoniana de Kohn-Sham, é dada por:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2-15)$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2-16)$$

na qual o potencial de correlação-troca é dado pela derivada do funcional

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2-17)$$

Finalmente, o teorema de Kohn Sham pode ser formulado:

A densidade do estado fundamental exata $\rho(\vec{r})$ de um sistema de N elétrons é

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2-18)$$

na qual as funções de onda para uma partícula $\phi_i(\vec{r})$, chamadas de orbitais de Kohn-Sham, são as N soluções de menor energia para a equação de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2-19)$$

em que ϵ_i é a energia orbital correspondente ao orbital de Kohn-Sham ϕ_i .

Deste modo, para encontrar a densidade do estado fundamental, basta resolver equações parecidas com a equação de Schrödinger para uma partícula não interagente.

Ambos os operadores, de Hartree V_H e de correlação-troca V_{xc} , dependem da densidade $\rho(\vec{r})$, que por sua vez depende das funções de onda ϕ_i que são procuradas. Isto significa que estamos lidando com um problema auto consistente: as soluções ϕ_i determinam a equação original (V_H e V_{xc} em H_{KS}), e a equação não pode ser escrita e resolvida antes de sua solução ser conhecida. A solução é usar um processo iterativo. Uma densidade inicial ρ_0 é imposta, e o hamiltoniano H_{KS1} é construído com isso. O problema de autovalor é resolvido e resulta em um conjunto de ϕ_1 , do qual se pode derivar a densidade ρ_1 . Se ρ_1 for diferente de ρ_0 , ρ_1 será usado para construir H_{KS2} que vai resultar em um ρ_2 e assim por diante. O procedimento é feito de tal maneira, que esta série vai convergir para uma densidade ρ_f que vai gerar um H_{KSf} que produz uma solução ρ_f novamente. Esta densidade final é, então, consistente com a hamiltoniana e minimiza a energia do sistema sob estudo.

No esquema de Kohn-Sham descrito acima, a menos da aproximação de Born-Oppenheimer nenhuma outra aproximação foi usada. Porém o funcional de correlação-troca ainda é desconhecido. Uma aproximação amplamente usada, chamada de aproximação de densidade local (LDA - *local density approximation*), postula que o funcional de correlação-troca é escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2-20)$$

A função $\epsilon_{xc}(\rho)$ para um gás de elétrons homogêneo é numericamente conhecida. O que este postulado diz é que a energia de correlação-troca devido a uma certa densidade $\rho(\vec{r})$ depende apenas da densidade eletrônica local. Muitas abordagens podem produzir aproximações para a energia de correlação-troca. As aproximações de densidade local mais bem-sucedidas são aquelas derivadas do modelo de um gás de elétrons homogêneo. Neste sistema os elétrons estão sujeitos a um potencial externo constante e assim a densidade de carga é constante. O próximo passo para melhorar a aproximação LDA, é fazer com que a contribuição de cada ponto do espaço não dependa apenas da densidade local, mas também do gradiente de densidade, evitando descontinuidades de carga. Essa aproximação se chama aproximação de gradiente generalizado (GGA - *generalized gradient approximation*)

Essas aproximações resultam, finalmente, em um conjunto infinito de equações de um elétron do seguinte tipo:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right)}_{\hat{H}_{sp}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2-21)$$

\hat{H}_{sp} é a hamiltoniana para uma partícula, V_α é o operador de correlação-troca para DFT, m é um inteiro que conta os membros do conjunto e ϕ_m são os orbitais de Kohn-Sham. Efeitos de troca e correlação são tratados com aproximações.

As funções de onda ϕ_m pertencem a um espaço de funções de dimensão infinita, portanto é preciso de mais uma aproximação para resolver as equações de Kohn-Sham. Expressamos ϕ_m em um dado conjunto de bases, e escolhemos um conjunto de bases de funções limitado. O método de ondas planas aumentadas (APW - *augmented plane-wave*) consiste em dividir o espaço cristalino em duas partes: 1) esferas centradas em cada átomo, região denominada *muffin tin*, com um conjunto de base usando a equação de Schrödinger radial e 2) o espaço restante fora dessas esferas, chamado de *região intersticial*, descrito com um conjunto de base de ondas planas, como mostra a Figura 2-14. É necessário que a função de onda seja contínua na fronteira entre a região *muffin tin* e a região intersticial.

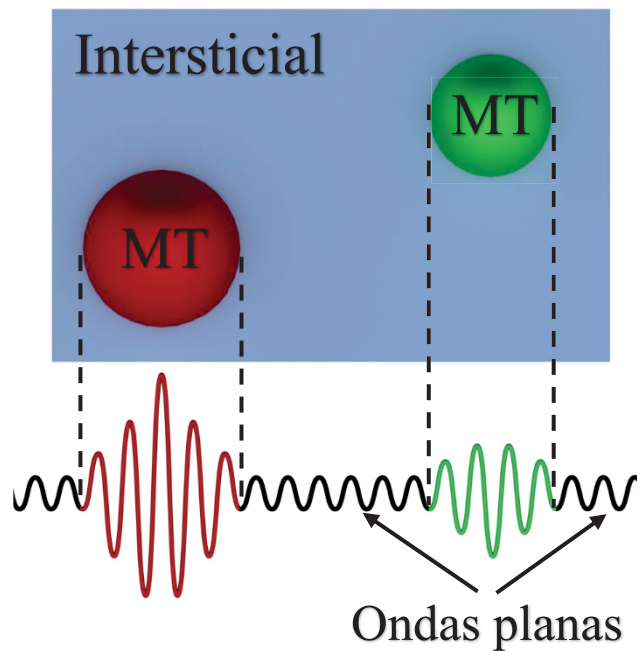


Figura 2-14 – Divisão do espaço atômico em regiões esféricas (MT - *muffin tin*), descritas por um conjunto de base usando a equação de Schrödinger, radial e a região intersticial descrita por um conjunto de base de ondas planas.

No método linearizado de ondas planas aumentadas (LAPW - *linearized augmented plane-wave method*), a base de funções dentro da região esférica é uma combinação linear das funções radiais e de suas derivadas em relação a energia.

A maioria dos métodos de aplicação de APW e LAPW usam aproximações de forma no potencial usado na hamiltoniana. Tipicamente, o potencial na célula unitária $V(\mathbf{r})$ é aproximado por $V_0(\mathbf{r})$,

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_I^0 = \text{const. região intersticial} \\ V_E^0(r) \text{ muffin tin} \end{cases} \quad (2-22)$$

na qual usa-se um potencial constante na região intersticial e um potencial com simetria esférica dentro do *muffin tin*.

O método LAPW produz resultados precisos para sistemas metálicos, porém é difícil justificar a aproximação de forma para cristais nos quais o volume da região intersticial é maior ou igual ao volume coberto pelas esferas *muffin tin*. No método linearizado de ondas planas aumentadas de potencial total (FP-LAPW - *full-potential linearized augmented plane-wave method*), desenvolvido por Hamann e Wimmer [59], [60], qualquer aproximação (na região intersticial e dentro do *muffin tin*) é retirada. Essa generalização é conseguida com a inclusão de um termo não-esférico na região *muffin tin* e um termo não-constante na região intersticial.

Neste trabalho, utilizaremos o método FP-LAPW como implementado no código ELK [61] para determinar as propriedades magnéticas dos filmes de MnGe e correlacionar com os dados experimentais. A seguir, apresentamos os resultados obtidos em nosso estudo.

3 Resultados e Discussões

3.1 Crescimento dos filmes finos de MnGe

Os filmes finos de Mn_5Ge_3 foram crescidos sobre substratos comerciais de GaAs(001) e GaAs(111) nas dependências do Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) da Universidade Federal do Paraná. Os *wafers* de GaAs foram cortados em pedaços de aproximadamente 1 cm^2 e fixados em suportes feitos de molibdênio, chamados de *molyblock*, como mostra a Figura 3-1-a). Para fixar o substrato no *molyblock*, esferas de índio foram aquecidas até sua temperatura de fusão e o Índio foi espalhado para cobrir a região que ficaria abaixo do substrato, como mostra a Figura 3-1-b). Antes da aplicação do índio e da colagem do substrato, o *molyblock* passou por um processo de limpeza em banho de ultrassom imerso em uma solução de bromo. Este processo serve para remover resquícios de Índio de crescimentos anteriores e outras impurezas. Como o substrato será aquecido antes, durante e depois do crescimento, é importante que o suporte esteja limpo para impedir que impurezas sejam liberadas da superfície do *molyblock* e acabem sendo depositadas na superfície do substrato.

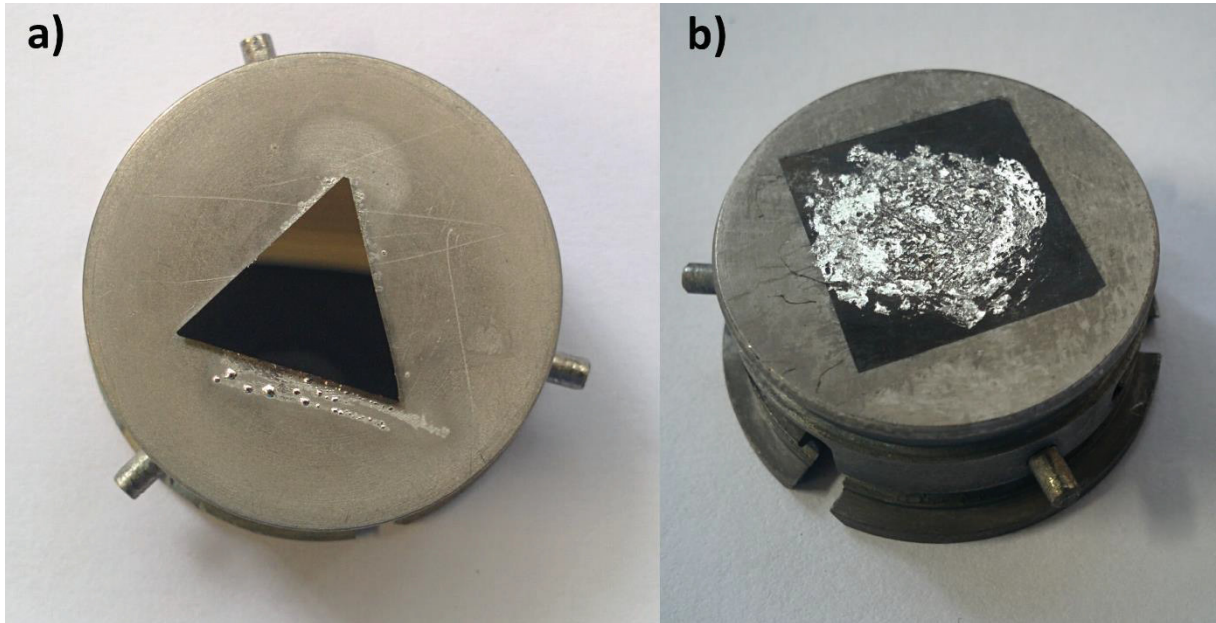


Figura 3-1 – Fotografia do a) suporte de molibdênio (*molyblock*) com um substrato de GaAs(111) e b) do suporte após o crescimento e remoção do substrato, mostrando a região que foi coberta com Índio para a colagem do substrato de GaAs(001).

Após fixados nos suportes, os substratos de GaAs foram transferidos para uma pré-câmara de vácuo onde ficaram por um período de 12 horas. A pré-câmara serve de interface entre a câmara de crescimento e o ambiente, e garante uma boa qualidade de vácuo (pressões da ordem de 10^{-8} mbar) na câmara de crescimento. Após a pré-câmara atingir a pressão necessária, foi feita a transferência da amostra para a câmara de crescimento, onde foi realizado o processo de dessorção térmica, o crescimento e o recozimento das amostras.

A camada de óxidos nativos dos substratos foi removida pelo processo de dessorção térmica, que ocorre em 580°C e será descrito em detalhes na seção 3.4. A Figura 3-2-a) mostra o *molyblock* durante este processo. Ainda nesta figura, podemos observar uma coloração rubra devido ao aquecimento do molyblock durante o processo de dessorção térmica, e também o substrato de GaAs(001) fixado no molyblock.

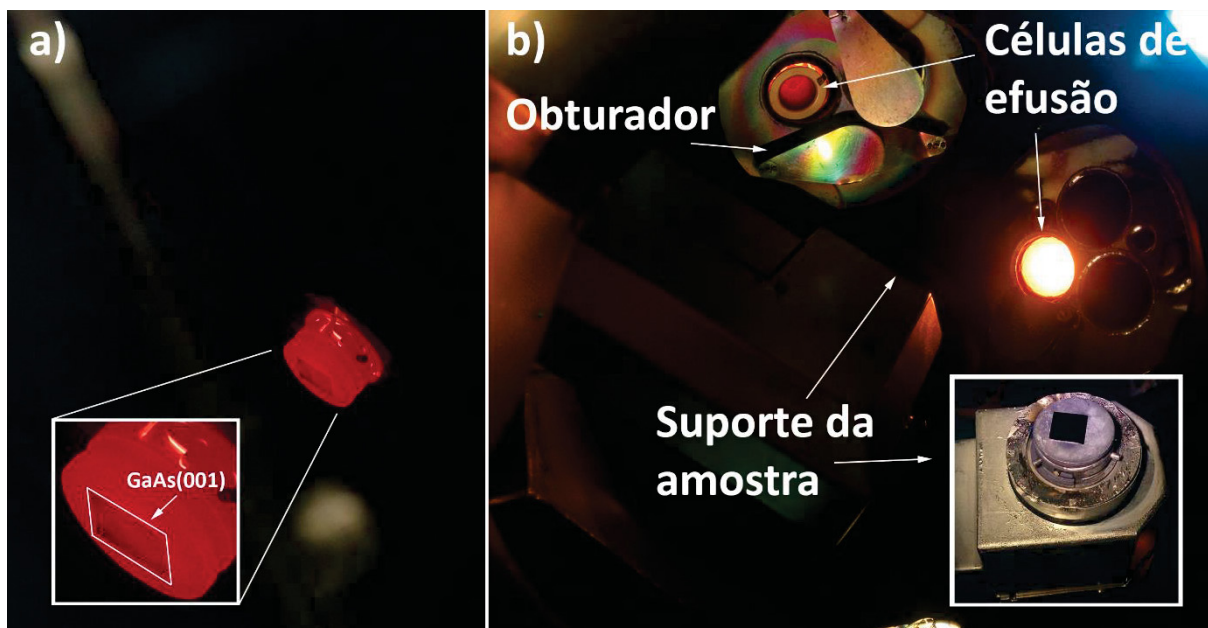


Figura 3-2 – a) Suporte de molibdênio durante a remoção da camada de óxidos nativos do substrato de GaAs. A região mais escura no centro do *molyblock* é o substrato de GaAs(001). b) interior da câmara de crescimento destacando as células de efusão Knudsen, o obturador usado para interromper o feixe molecular e a posição do suporte da amostra.

Após a remoção da camada de óxidos, iniciou-se a co-deposição dos elementos que formam os filmes. A co-deposição foi feita utilizando duas células de efusão Knudsen, mostradas na Figura 3-2, uma carregada com Mn e a outra com Ge. As células de efusão foram mantidas a uma temperatura constante durante o crescimento, mas para cada par de amostra foi utilizada uma temperatura distinta para a célula de manganês, como mostra a Tabela 2. Para todas as amostras, o tempo de depósito foi de 1 hora, a temperatura do substrato foi mantida em $T_s = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a pressão de base na câmara de crescimento foi da ordem de 10^{-8} mbar. O substrato foi aquecido até $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a dessorção da camada de óxidos nativos, em seguida foi resfriado até temperatura ambiente e depois aquecido novamente para $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o depósito. Este procedimento foi realizado em todas as amostras afim de garantir as mesmas condições experimentais para todos os depósitos. Após o período de depósito, as amostras foram mantidas na mesma temperatura de crescimento ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) por mais 1 hora para tratamento térmico. As amostras foram denominadas S1₁₁₁, S2₁₁₁ e S3₁₁₁ referente as amostras crescidas sobre GaAs(111)B e S1₀₀₁, S2₀₀₁ e S3₀₀₁ para as amostras crescidas sobre GaAs(001). A Tabela 2 mostra a estequiometria das amostras e as temperaturas das células de efusão durante o crescimento. As

composições químicas dos filmes finos de Mn-Ge, apresentadas na Tabela 2, foram identificadas com a técnica de XPS.

Tabela 2 – Nomenclaturas, condições de crescimento e estequiometrias globais das amostras crescidas sobre substratos de GaAs(111) e GaAs(001) e as respectivas temperaturas da célula de efusão de Mn durante o crescimento. Todas as amostras foram crescidas com a célula de efusão do Ge em 1100° C.

Amostra	T_{Ge} (° C)	T_{Mn} (° C)	Mn (%)	Ge (%)	Ga (%)	As (%)
S1 ₁₁₁	1100	800	34	60	--- ¹	6
S2 ₁₁₁	1100	820	32	49	3	16
S3 ₁₁₁	1100	825	37	35	4	24
S1 ₀₀₁	1100	800	35	49	1	15
S2 ₀₀₁	1100	820	37	41	2	20
S3 ₀₀₁	1100	825	37	34	4	25

¹ Por problemas com o equipamento durante a medida, não foi possível analisar com detalhes o pico referente ao Ga para a amostra S1₁₁₁

3.2 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas utilizando uma fonte de raios X de Al (K_{α} = 1486,6 eV) e um analisador de energia hemisférico com uma resolução de 0.8 eV. Os espectros foram adquiridos para um ângulo de emissão de 45° . Todas as medidas de XPS foram feitas *in situ* depois da etapa de recozimento das amostras. O espectro de XPS da amostra S1₁₁₁, apresentado na Figura 3-3, é representativo de todas as amostras de MnGe sobre substratos de GaAs estudadas neste trabalho. Neste espectro, medido com um passo de 1 eV, podemos observar os picos Auger do Mn e do Ge (regiões dentro dos quadrados vermelhos) bem como os picos (também chamados de fotopicos) dos elementos manganês e germânio, constituintes do filme fino depositado, e gálio e arsênio, constituintes do substrato. Além disso, pode-se observar a inexistência de impurezas como o carbono ou oxigênio, indicando que o processo de dessorção de óxidos foi bem-sucedido.

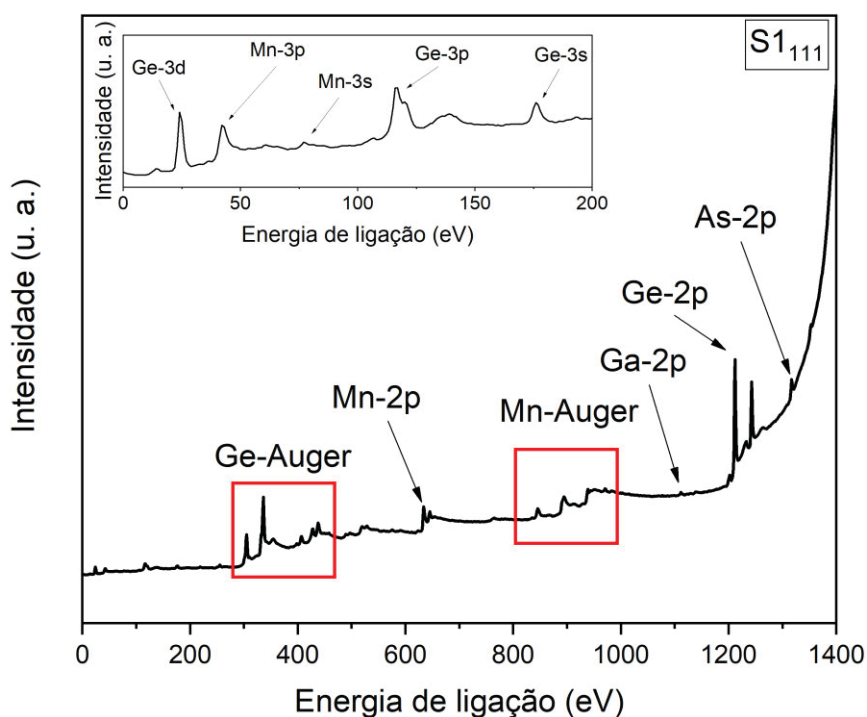


Figura 3-3 – Espectro de XPS para um filme fino de Mn-Ge crescido sobre substrato de GaAs. As regiões destacadas em vermelho são regiões que possuem apenas picos Auger. O *inset* mostra o início do espectro com picos característicos do Mn e Ge.

Como foi mencionado na seção 2.4, a técnica XPS prova apenas as primeiras camadas atômicas, portanto a presença de Ga e As na superfície indicam que houve

reação entre o filme depositado e o substrato. Para temperaturas entre 200° C e 300° C, o Mn pode reagir com o As presente na superfície do substrato através de um mecanismo de substituição, no qual o Mn ocupa sítios do Ga com o Ga migrando para a superfície [62], [63].

As amostras também foram submetidas a uma medida mais detalhada, com um passo de 0,1 eV, nas regiões do Mn 2p e Ge 3d, conhecidas como *core level*. A Figura 3-4 mostra a intensidade normalizada dos fotopicos Mn 2p e Ge 3d depois da remoção do sinal de fundo (*background*). O espectro do Mn 2p apresenta uma separação devido ao acoplamento spin-órbita de 11,3 eV, valor que está em acordo com o valor tabelado de 11,05 eV [64].

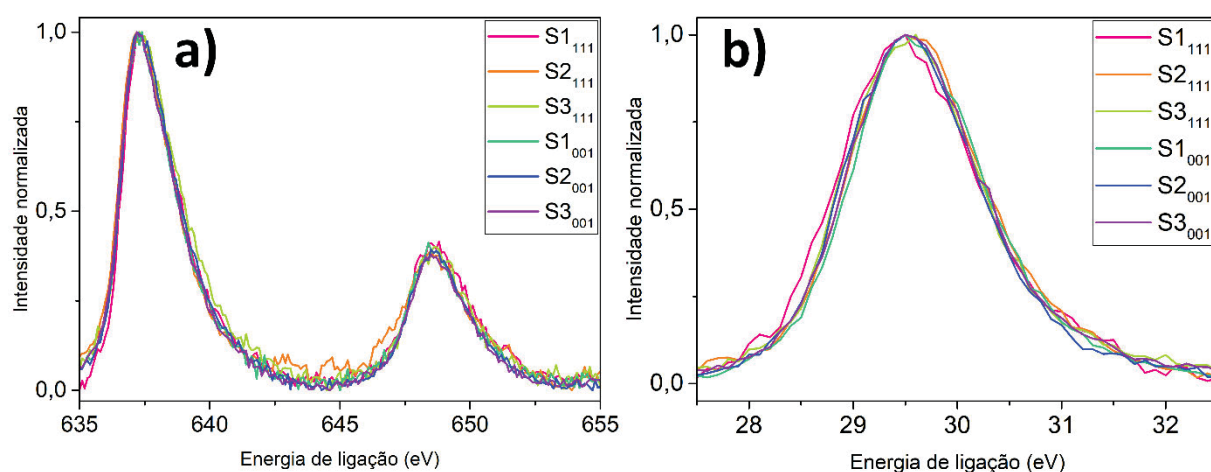


Figura 3-4 – Fotopicos nas regiões do a) Mn 2p e b) Ge 3d. Os picos passaram pelo processo de remoção do sinal de fundo e suas intensidades foram normalizadas para facilitar a comparação entre amostras.

Apesar de todas as amostras possuírem o mesmo perfil de linha, a intensidade dos picos (não normalizados) varia de uma amostra para outra, portanto a relação entre as áreas dos picos Mn 2p_{3/2} e Ge 3d muda de uma amostra para outra em função das condições de crescimento. Essa diferença de área indica uma diferença de estequiometria entre as amostras. A estequiometria é obtida medindo a área abaixo da curva e multiplicando este valor por um fator de sensibilidade atômica característico do espectrômetro, resultando em uma quantidade que é representativa da quantidade do elemento analisado na superfície da amostra. A Tabela 2 mostra o resultado desta análise para todas as amostras estudadas.

Como será mostrado mais adiante, os resultados de DRX indicam que temos a formação da fase Mn_5Ge_3 em todas as amostras, e nenhuma outra estrutura de Mn-Ge ou nanoestrutura rica em manganês foi detectada nos resultados da microscopia de transmissão. Com isso, podemos analisar os resultados do XPS focando na fase Mn_5Ge_3 considerando apenas as componentes Ge $3d_{3/2}$ e Mn $2p_{3/2}$ que estão relacionadas à liga Mn-Ge. Para se realizar esta análise, foi feita a deconvolução dos picos Ge $3d$ e Mn $2p$, como mostra a Figura 3-5.

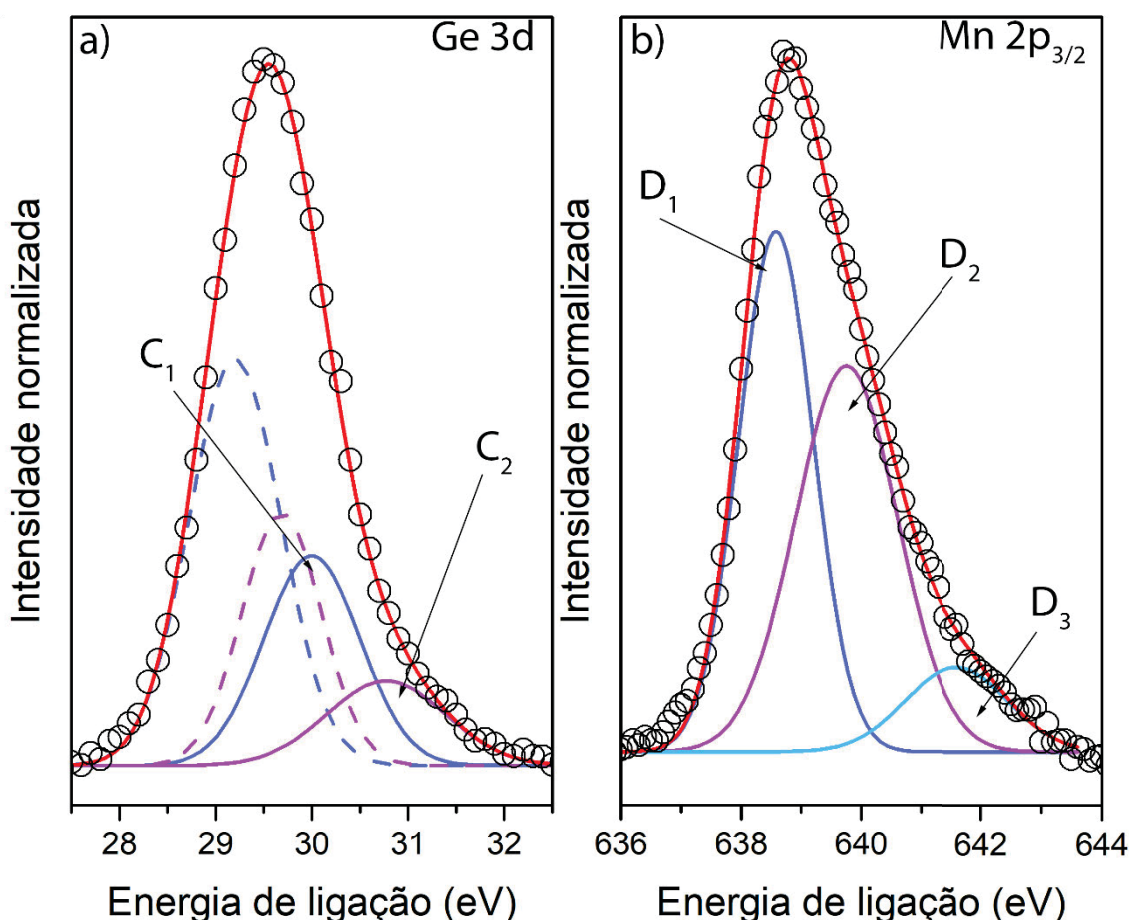


Figura 3-5 – a) espectro de XPS do Mn_5Ge_3 na região de energia Ge $3d$. As linhas tracejadas e contínuas representam o dubleto $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente. b) espectro de XPS na região de energia Mn $2p$ deconvoluído em três componentes espectrais chamadas de D_1 , D_2 e D_3 . Os ajustes dos pontos experimentais (círculos pretos) usando componentes Gaussianas são dados por linhas vermelhas. Ambos os espectros correspondem à amostra S3001.

Para se obter um bom ajuste do fotopico do Ge $3d$, foram utilizadas quatro curvas Gaussianas, dois pares para o Ge $3d_{5/2}$ (linhas tracejadas) e dois pares para o Ge $3d_{3/2}$ (linhas contínuas), como mostra a Figura 3-5. A separação spin-órbita foi

mantida no entorno de 0,6 eV e a largura à meia altura das Gaussianas entre 1.0 e 1.4 eV. Hirvonen *et al.* realizaram medidas de CLS (CLS - *core-level spectroscopy* com diferentes energias e filmes finos de Mn_5Ge_3 com diferentes espessuras e seus resultados indicam que a primeira componente C_1 , que está centrada em 30 eV, pode ser associada a uma interação Mn-Ge [65]. Já a segunda componente C_2 , centrada em 30.8 eV, pode ser associada com uma componente do Ge 3d do tipo massivo (*bulk-like*) (Ge^0) [64], [65]. A deconvolução do Mn $2p_{3/2}$ foi feita utilizando três Gaussianas com largura à meia altura entre 1,5 e 2,0 eV. A componente principal D_1 , centrada em 638,6 eV, pode ser atribuída ao manganês metálico (Mn^0), enquanto que as outras duas componentes, D_2 centrada em 639,7 eV e D_3 centrada em 641,6 eV, são atribuídas respectivamente aos estados de valência Mn^{2+} e Mn^{3+} do Mn_5Ge_3 . Essas duas componentes espectrais podem ser associadas, respectivamente, aos átomos Mn_2 e Mn_1 encontrados na liga Mn_5Ge_3 [66]. Podemos então, calcular a quantidade percentual apenas das componentes C_1 , D_2 e D_3 , que estão relacionadas a liga Mn_5Ge_3 , e por fim determinar a estequiometria da liga Mn-Ge presente nos nossos filmes, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Estequiometria da liga Mn-Ge presente nos filmes finos crescidos sobre substratos de GaAs.

Amostra	T_{Mn} (° C)	Estequiometria
S1 ₁₁₁	800	Mn _{4.6} Ge _{3.4}
S2 ₁₁₁	820	Mn _{4.9} Ge _{3.1}
S3 ₁₁₁	825	Mn _{5.8} Ge _{2.2}
S1 ₀₀₁	800	Mn _{5.1} Ge _{2.9}
S2 ₀₀₁	820	Mn _{5.5} Ge _{2.5}
S3 ₀₀₁	825	Mn _{5.8} Ge _{2.2}

Vale ressaltar, que tipicamente a análise estequiométrica envolveria toda a área dos picos do Ge 3d e Mn 2p na Figura 3-4, e não apenas algumas componentes da deconvolução como foi feito neste capítulo. A análise tipicamente utilizada resulta nos valores encontrados na Tabela 2, cujos resultados indicam que de modo geral as amostras estudadas são ricas em Ge. Porém, os outros resultados que serão apresentados nesta tese indicam fortemente a presença da fase Mn_5Ge_3 , uma fase rica em Mn. Assim, optou-se pela análise apresentada neste capítulo, que será justificada com os resultados apresentados a seguir.

3.3 Difração de raios X (DRX)

Foram feitas medidas de difração de raios-X nas amostras usando a radiação Cu-K α . As medidas na configuração $\theta - 2\theta$ na geometria Bragg-Brentano foram feitas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X² da UFPR e as medidas de difração rasante (GID - *grazing incident diffraction*) e refletividade de raios X foram feitas no Instituto de Nanociências de Paris³. Na configuração $\theta - 2\theta$ podemos obter informações acerca dos planos paralelos à superfície da amostra, enquanto que na configuração rasante, fazemos uma difração no plano e obtemos informações acerca dos planos perpendiculares à superfície, como ilustra a Figura 3-6.

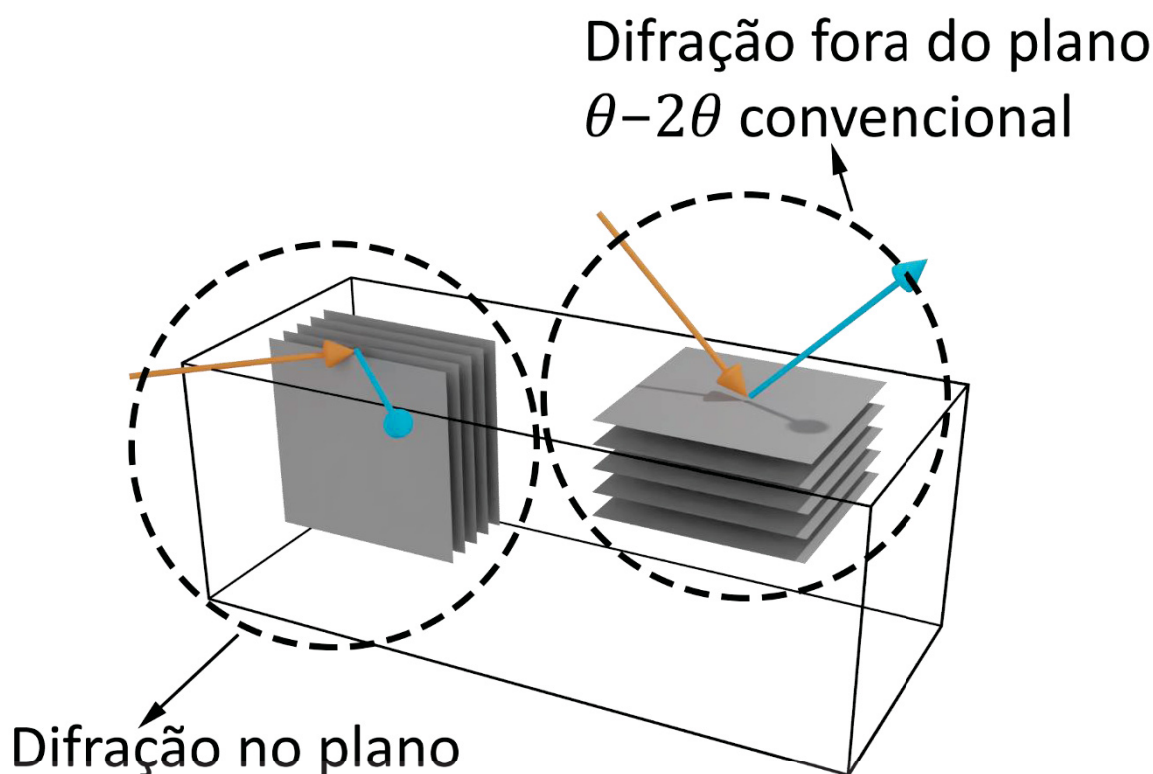


Figura 3-6 – As duas geometrias empregadas neste trabalho, permitindo obter informações acerca dos planos paralelos e perpendiculares ao plano do filme.

Medidas de refletividade de raios X foram realizadas e usadas para estimar a espessura dos filmes finos de Mn₅Ge₃ crescidos sobre GaAs. Como pode ser

² Medida realizada pelo MSc. Daniel Da Silva Costa

³ Medida realizada pelo Dr. Nicolas Casaretto

observado na Figura 3-7, as oscilações não apresentam nenhuma tendência em função da temperatura da célula de manganês. Mesma observação pode ser feita acerca da espessura estimada, que está entre 71 e 88 nm e não segue nenhuma tendência clara em relação à estequiometria.

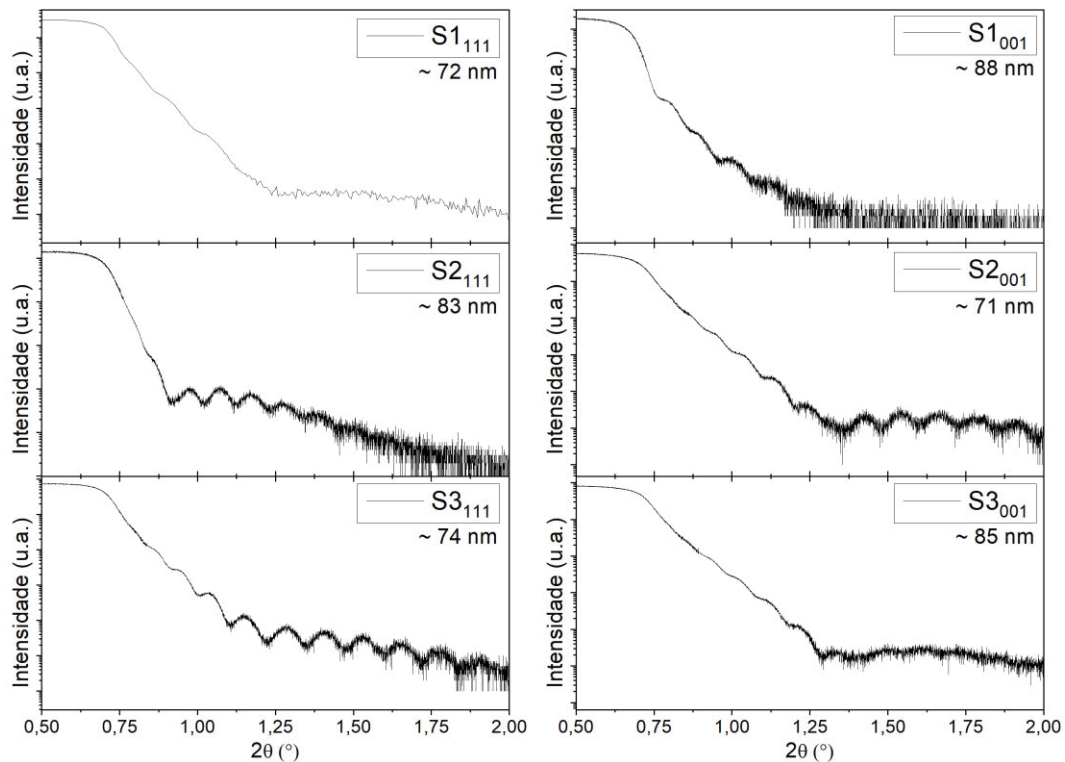


Figura 3-7 – Refletividade de raios X para todos os filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre GaAs.

As medidas de difração de raios-X apresentadas na Figura 3-8-a), -b) e -c) indicam a formação da fase Mn_5Ge_3 com o eixo c [001] perpendicular ao plano do substrato para as amostras crescidas sobre GaAs(111). Observa-se também a presença de picos de menor intensidade que podem ser atribuídos ao Ge e ao $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, e picos referentes ao substrato de GaAs indicados com asteriscos. As amostras não apresentam mudanças significativas nas fases presentes: todas as amostras apresentam a mesma fase Mn_5Ge_3 com a mesma orientação. A Figura 3-8-d), -e) e -f) mostra as medidas *rocking curve* na região do pico (002) referente ao Mn_5Ge_3 . Os valores de largura à meia altura, ou apenas FWHM (FWHM – *full width at half maximum*), encontrados para essas amostras estão entre $0,53^\circ$ e $0,74^\circ$, indicando que essas amostras possuem um pequeno desalinhamento na orientação dos planos cristalinos (001) dos filmes. Com os valores de FWHM podemos estimar o tamanho do cristalito ao longo da direção (001) usando a equação de Scherrer [67]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{FWHM_{\omega} \cos(\theta)} \quad (3-1)$$

na qual $FWHM_{\omega}$ é a largura à meia altura em radianos, λ é o comprimento de onda da fonte de raios X e θ é o ângulo de Bragg. Esta estimativa resulta em valores entre 11 nm e 16 nm para as amostras crescidas sobre GaAs(111).

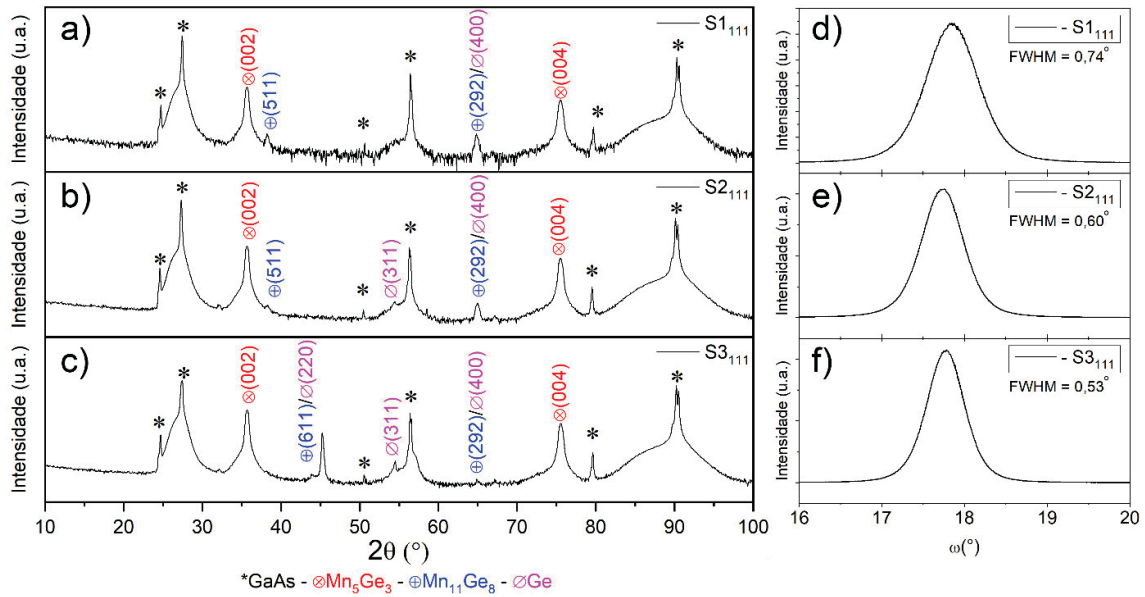


Figura 3-8 – a), b) e c) Padrão de difração em escala logarítmica na geometria Bragg-Brentano das amostras de Mn_5Ge_3 crescidas sobre substratos de GaAs(111). As amostras apresentam essencialmente o mesmo padrão de difração, com o plano (001) do Mn_5Ge_3 paralelo ao plano (111) do GaAs. d), e) e f) Varreduras ω para as amostras crescidas sobre GaAs(111), medidas feitas na região do pico (002) do Mn_5Ge_3 .

A Figura 3-9 mostra os padrões GID das amostras crescidas sobre substrato de GaAs(111), essas medidas foram feitas com o feixe de raios-X ao longo de duas direções cristalográficas do GaAs. De acordo com esses resultados, e os resultados anteriores na geometria $\theta - 2\theta$, as amostras estudadas são fortemente texturizadas seguindo as seguintes relações epitaxiais:

- (001) Mn_5Ge_3 // (111) GaAs
- [110] Mn_5Ge_3 // [2-1-1] GaAs

Essas relações são similares às encontradas em filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de Ge(111) [15].

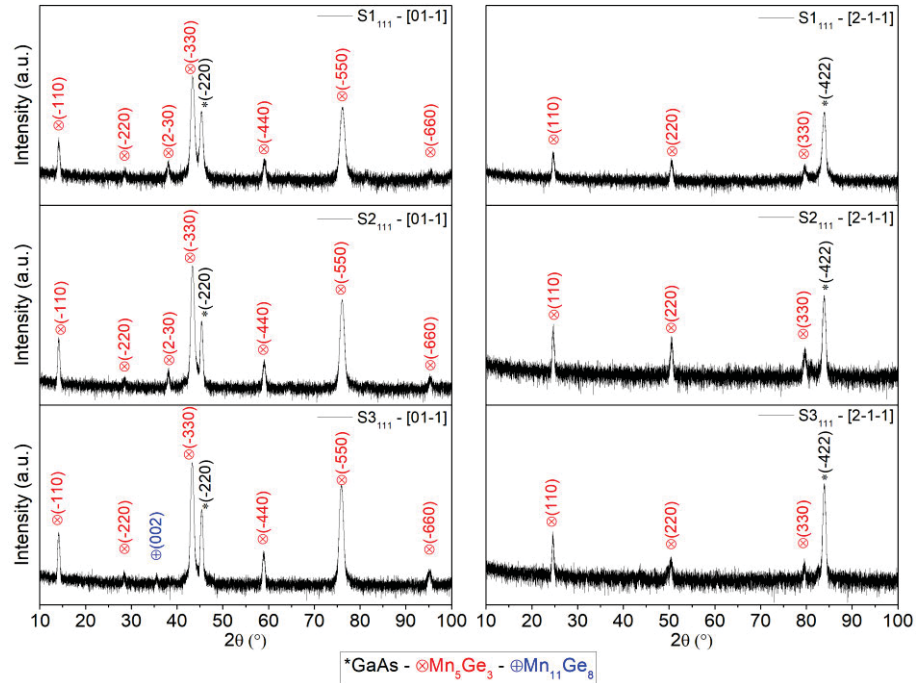


Figura 3-9 – Padrões de difração na configuração GID de filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de GaAs(111). As medidas foram realizadas com o feixe de raios X incidindo ao longo das direções cristalográficas [01-1] e [2-1-1] do GaAs.

Nas amostras S1_{111} e S2_{111} aparecem picos referentes ao plano (2-30) do Mn_5Ge_3 nas medidas de GID ao longo da direção [01-1] do GaAs. Esse plano representa uma rotação entorno da direção [001] do MnGe, de aproximadamente 19° em relação ao plano (-110), como mostra a Figura 3-10.

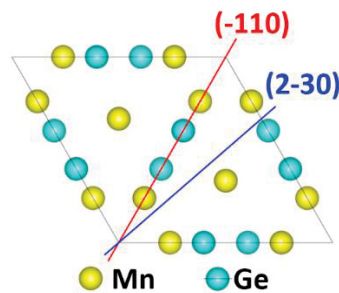


Figura 3-10 – Célula do Mn_5Ge_3 mostrando o plano (-110) em vermelho e o plano (2-30) em azul.

As amostras crescidas sobre GaAs(001), possuem uma textura diferente com alinhamento preferencial dos planos (111) paralelos ao plano do substrato, como mostra a Figura 3-11-a), -b) e -c). Um pequeno pico correspondendo ao plano (100) do filme de Mn-Ge pode ser observado nas amostras S2_{001} e S3_{001} . Este pico indica

que essas amostras possuem duas texturas distintas, com orientações cristalográficas exibindo orientação preferencial com forte textura. A Figura 3-11-d), -e) e -f) mostra as medidas *rocking curve* na região do pico (111) referente ao Mn_5Ge_3 . Os valores de FWHM encontrados para essas amostras estão entre $0,72^\circ$ e $0,80^\circ$, indicando que essas amostras apresentam uma qualidade cristalina menor quando comparadas com as amostras crescidas sobre $\text{GaAs}(111)$. A estimativa do tamanho do cristalito resulta em valores entre 10 nm e 11 nm para as amostras crescidas sobre $\text{GaAs}(001)$.

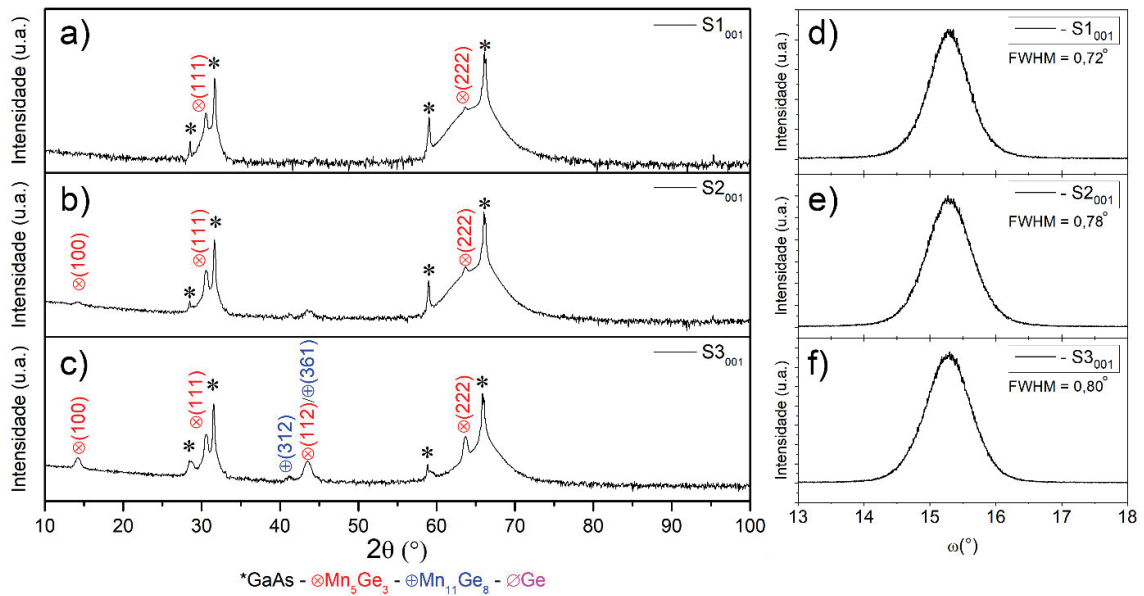


Figura 3-11 - Padrão de difração na geometria Bragg-Brentano das amostras de Mn_5Ge_3 crescidas sobre substratos de $\text{GaAs}(001)$. As amostras apresentam essencialmente o mesmo padrão de difração, com o plano (111) do Mn_5Ge_3 paralelo ao plano (001) do GaAs . Varreduras ω para as amostras crescidas sobre $\text{GaAs}(111)$, medidas feitas na região do pico (111) do Mn_5Ge_3 .

Os resultados de GID para as amostras depositadas sobre substratos de $\text{GaAs}(001)$, apresentam contribuições em $2\theta = 33.1^\circ$, 47.5° , e 69.5° devido aos planos (2-21), (301) e (410) do Mn_5Ge_3 , respectivamente. Esses picos não estão presentes na amostra $S1_{001}$, surgem na amostra $S2_{001}$ e se tornam mais intensos na amostra $S3_{001}$. Apesar disso, esses resultados também indicam a formação de filmes altamente texturizados com estrutura cristalina mosaica.

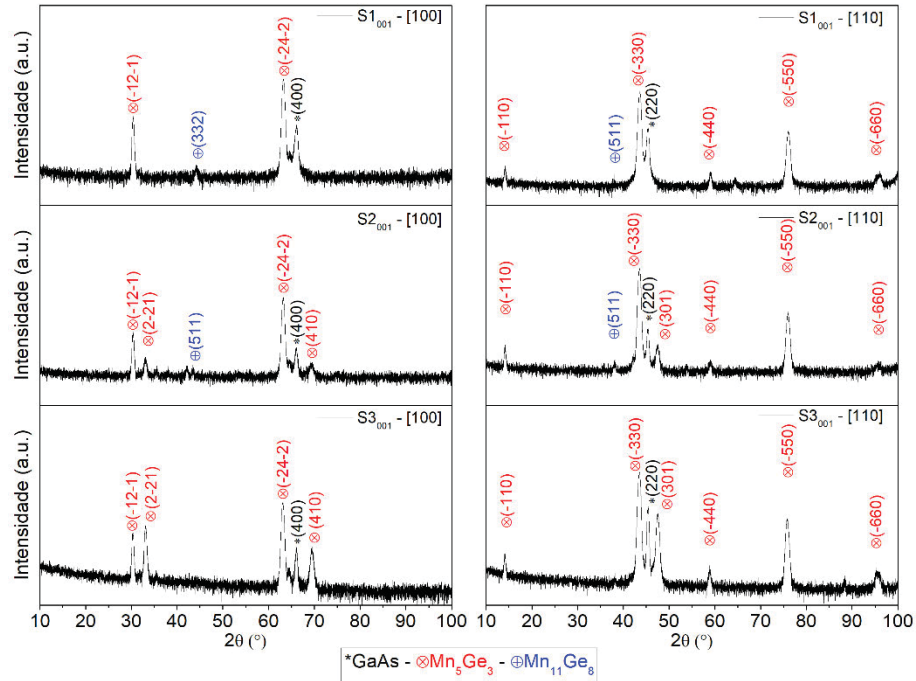


Figura 3-12 - Padrões de difração na configuração GID de filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de GaAs(001). As medidas foram realizadas com o feixe de raios X incidindo ao longo das direções cristalográficas [100] e [110] do GaAs.

As relações epitaxiais obtidas para os filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de GaAs(001) são similares às encontradas na literatura para filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre GaAs(001) [68]:

- (111) Mn_5Ge_3 // (001) GaAs
- [-110] Mn_5Ge_3 // [110] GaAs

Essas relações epitaxiais, e as obtidas anteriormente para as amostras sobre GaAs(111) permitem analisar as medidas de RHEED e obter os parâmetros de rede do Mn_5Ge_3 , como será mostrado na seção seguinte. Vale ressaltar, que normalmente em uma rede hexagonal, a direção [111] no espaço real não é paralela à direção [111]* no espaço recíproco. Porém, no Mn_5Ge_3 , o ângulo entre essas duas direções é de apenas $0,29^\circ$, muito próximo de zero. Portanto, a direção [111] é quase paralela à direção [111]* e a direção [111] é quase perpendicular ao plano (111). Observação semelhante pode ser feita acerca do plano (001) do Mn_5Ge_3 . Assim sendo, na seção 3.6 usaremos a direção [111] do Mn_5Ge_3 como sendo perpendicular ao plano (111) do Mn_5Ge_3 , e a direção [001] do Mn_5Ge_3 como sendo perpendicular ao plano (001) do

Mn_5Ge_3 . Por fim, os resultados de ambas as séries de amostras indicam a presença da fase Mn_5Ge_3 , rica em Mn, e reforçam a escolha de análise da seção anterior.

3.4 RHEED

3.4.1 Substratos de GaAs

A primeira parte do processo de crescimento envolve a dessorção da camada de óxidos nativos da superfície dos substratos de GaAs. A Figura 3-13-a) mostra o horizonte no padrão de RHEED de um substrato de GaAs antes da dessorção dos óxidos. Este padrão, chamado de horizonte, se forma após o feixe de elétrons refletir sobre a superfície da amostra e iluminar a tela fosforescente, deixando uma região da tela não iluminada devido à sombra gerada pela própria amostra. A região difusa observada abaixo do horizonte indica que a superfície óxida nativa do substrato é amorfa. Após o substrato atingir a temperatura de 500 °C, é possível observar o surgimento do padrão de difração, regiões destacadas na Figura 3-13 (b), indicando o início do processo de dessorção de óxidos que ocorre efetivamente para temperaturas de 580 °C.

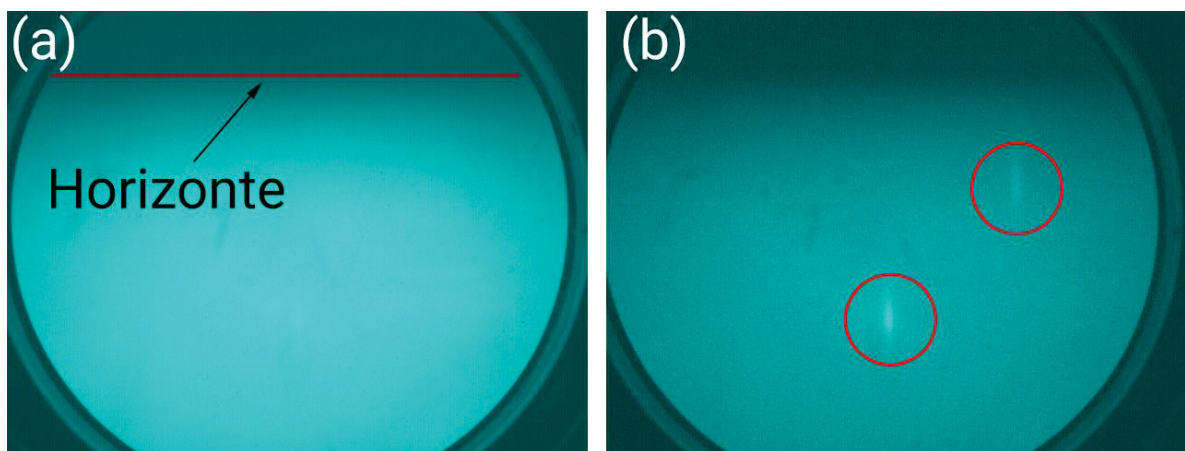


Figura 3-13 – Padrão de RHEED da superfície do GaAs (a) antes da remoção da camada de óxidos nativos e (b) o começo da remoção da camada de óxidos.

Dando continuidade à rampa de temperatura até o substrato atingir 580 °C, observa-se uma evolução no padrão do RHEED em que os pontos observados na Figura 3-13 (b) se tornam mais intensos e novos pontos surgem. A Figura 3-14 mostra o padrão de RHEED de um substrato de GaAs(111)B com o feixe de elétrons ao longo dos azimutes [2-1-1] e [0-11] após a completa remoção da camada de óxidos nativos. Durante o processo de dessorção, ocorre a formação de poços e pequenos degraus

e terraços atômicos na superfície do substrato [69], evidenciados pelo padrão de RHEED que apresenta pontos alongados, indicando que, conforme ilustrado na Figura 2-7, muito embora haja uma degradação da superfície do GaAs, esta deve permanecer restrita a poucas camadas atômicas. Como foi mencionado na seção 2.2, no caso de uma superfície lisa, o padrão de RHEED apresentaria linhas contínuas.

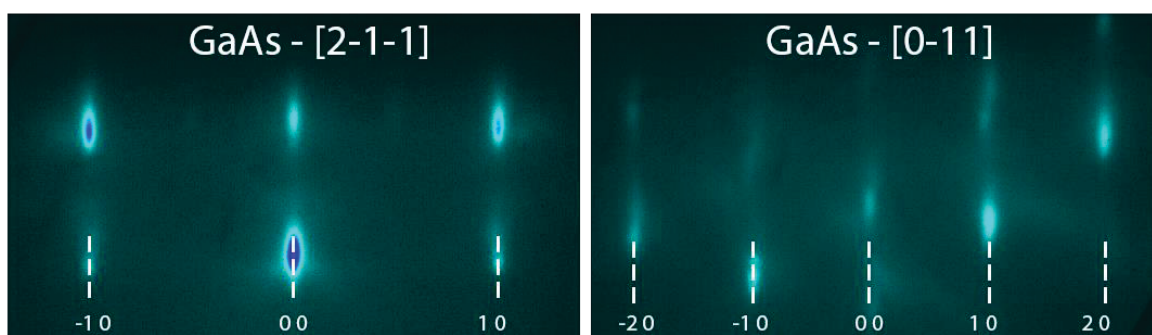


Figura 3-14 – A Figura mostra um padrão de difração RHEED típico para a superfície do GaAs(111)B, após a remoção da camada de óxidos ao longo dos azimutes $[2-1-1]$ (a) e $[0-11]$ (b).

Os padrões de RHEED apresentados na Figura 3-14 também indicam uma reconstrução do tipo (1×1) , isto é evidenciado pela falta de linhas intermediárias de menor intensidade entre as raias dos máximos de difração. Existem dois tipos de reconstrução (1×1) para o GaAs(111)B, chamadas de HT (alta temperatura – *high temperature*) e LT (baixa temperatura – *low temperature*). A reconstrução $(1 \times 1)_{LT}$ ocorre apenas em uma estreita faixa de temperatura e sob fluxo de As. Os substratos utilizados neste trabalho tiveram a dessorção térmica ocorrendo à 580°C e sem fluxo de As, apresentando uma reconstrução $(1 \times 1)_{HT}$, descrita por Woolf *et al.* [70] como uma fase de superfície rica em Ga devido a um aumento na temperatura do substrato de GaAs(111)B e a diminuição na oferta de As.

Após a dessorção térmica dos óxidos, o sistema de aquecimento do porta-amostra foi desligado e a amostra se resfriou até a temperatura ambiente. Durante esse período de resfriamento, foi feito um monitoramento nos padrões do RHEED, não sendo observado nenhuma diferença significativa, indicando que a superfície permaneceu estável após a dessorção térmica.

Utilizando a equação (2-3), podemos estabelecer uma relação entre a distância entre as raias de difração observadas nos padrões do RHEED e as distâncias interatômicas da superfície da amostra. Os espaçamentos interatômicos encontrados

ao longo dos azimutes $[2\bar{1}\bar{1}]$ e $[0\bar{1}1]$ são respectivamente 2,00 Å e 3,46 Å. Esses valores representam uma célula unitária do GaAs com um parâmetro de rede $a = 5,65$ Å, valor igual ao do GaAs massivo. A Figura 3-15 ilustra a rede cristalina do substrato de GaAs, destacando os espaçamentos interatômicos observados pelo RHEED para os substratos de GaAs(111)B e GaAs(001).

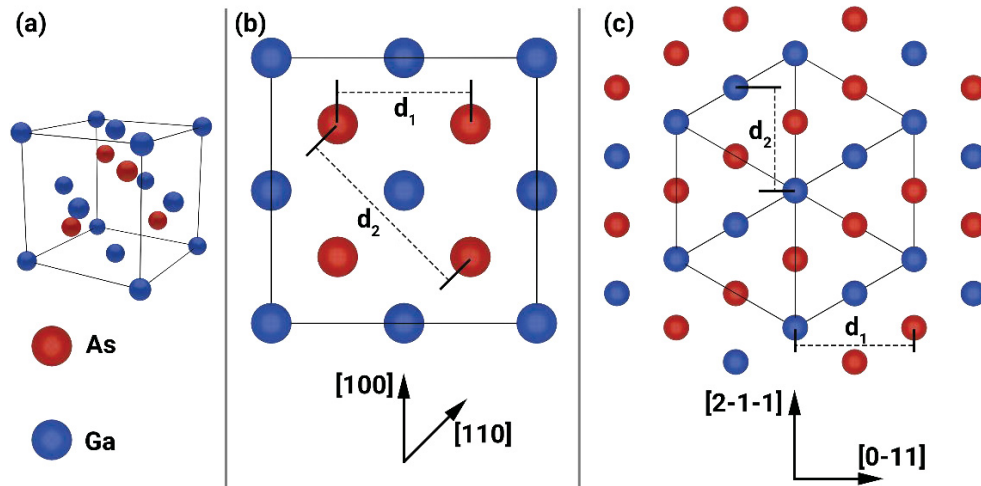


Figura 3-15 – (a) Ilustração da rede cristalina do GaAs, (b) projeção ortogonal do ao longo da direção $[001]$ com os espaçamentos atômicos d_1 e d_2 observado pelo RHEED respectivamente ao longo dos azimutes $[100]$ e $[110]$, (c) projeção ortogonal ao longo da direção $[111]$ com os espaçamentos atômicos d_1 e d_2 observado pelo RHEED respectivamente ao longo dos azimutes $[2-1-1]$ e $[0-11]$.

3.4.2 Filmes finos de Mn-Ge

Os padrões de RHEED para os filmes finos de Mn-Ge co-depositados sobre substratos de GaAs(111)B e GaAs(001) sugerem boa compatibilidade entre o filme fino e o substrato, pois o espaçamento entre as raia do padrão de difração sofre variações pequenas quando comparado com os espaçamentos do substrato conforme apresentado na Figura 3-16 e Figura 3-17. O padrão de raia com linhas contínuas observado é compatível com uma superfície sem poços atômicos indicando que o modo de crescimento é do tipo camada por camada conforme ilustrado na Figura 2-2.

Comparando o padrão do azimute [2-1-1] nos filmes de Mn-Ge com o padrão do GaAs no mesmo azimute na Figura 3-16, observamos uma reconstrução superficial $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, que está em acordo com a literatura [71], e uma pequena variação de no máximo 5% na distância interplanar, como mostra a Tabela 4. Não ocorre mudança significativa da distância interplanar com a mudança de estequiometria das amostras. No caso do azimute [0-11], também observamos o mesmo desajuste de no máximo 5% na distância interplanar e nenhuma mudança significativa em função da estequiometria. Reconstruções não estão previstas para este azimute segundo a literatura [71]. De acordo com medidas realizadas anteriormente no mesmo equipamento, o erro estimado para essas medidas experimentais é de aproximadamente 5% [69].

Tabela 4 – Distâncias interatômicas obtidas do padrão RHEED para os filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de GaAs(111).

Amostra	Azimute do GaAs	Distância interatômica (Å)	Azimute do GaAs	Distância interatômica (Å)
S1 ₁₁₁	2-1-1	2.08	0-11	3.59
S2 ₁₁₁	2-1-1	2.10	0-11	3.62
S3 ₁₁₁	2-1-1	2.08	0-11	3.59
GaAs(111)	2-1-1	2.00	0-11	3.46

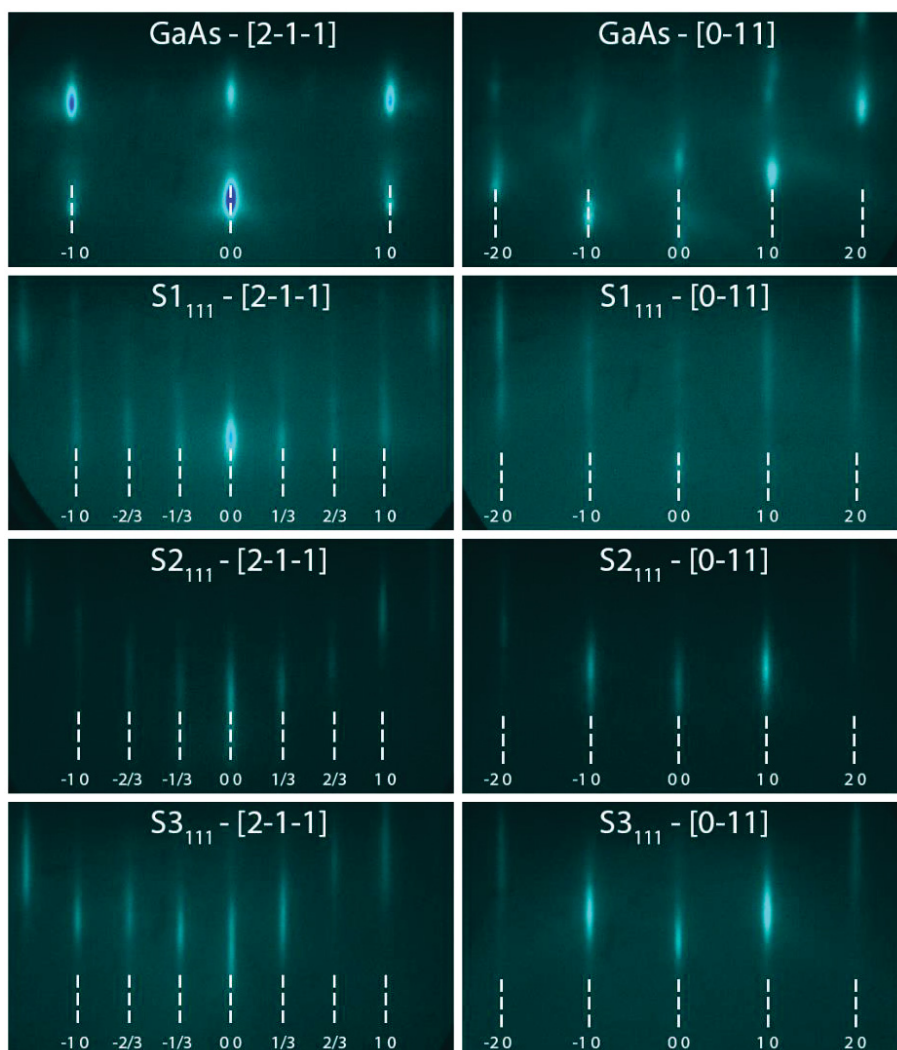


Figura 3-16 – Padrão de difração RHEED superfície do GaAs(111)B e filmes finos de Mn-Ge, tomado com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes $[2-1-1]$ e $[0-11]$ do GaAs, com energia de 10 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$.

Os padrões de RHEED dos filmes finos de Mn-Ge crescidos sobre substratos de GaAs(001) apresentam linhas contínuas em ambas as direções. Os espaçamentos interatômicos encontrados para o GaAs(001), após a remoção da camada de óxidos, na Figura 3-17 ao longo dos azimutes $[100]$ e $[110]$ são respectivamente 4,00 Å e 2,82 Å. Com esses valores podemos montar uma célula unitária do GaAs com um parâmetro de rede $a = 5,65$ Å. Novamente temos um valor igual ao valor massivo. Para os filmes de Mn-Ge, as diferenças das distâncias interplanares em relação ao substrato também são de no máximo 5%.

Tabela 5 – Distâncias interatômicas obtidas do padrão RHEED para os filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de $\text{GaAs}(001)$.

Amostra	Azimute do GaAs	Distância interatômica (Å)	Azimute do GaAs	Distância interatômica (Å)
S1 ₀₀₁	110	2.92	100	2.08
S2 ₀₀₁	110	2.95	100	2.08
S3 ₀₀₁	110	2.95	100	2.10
GaAs(001)	110	2.82	100	2.00

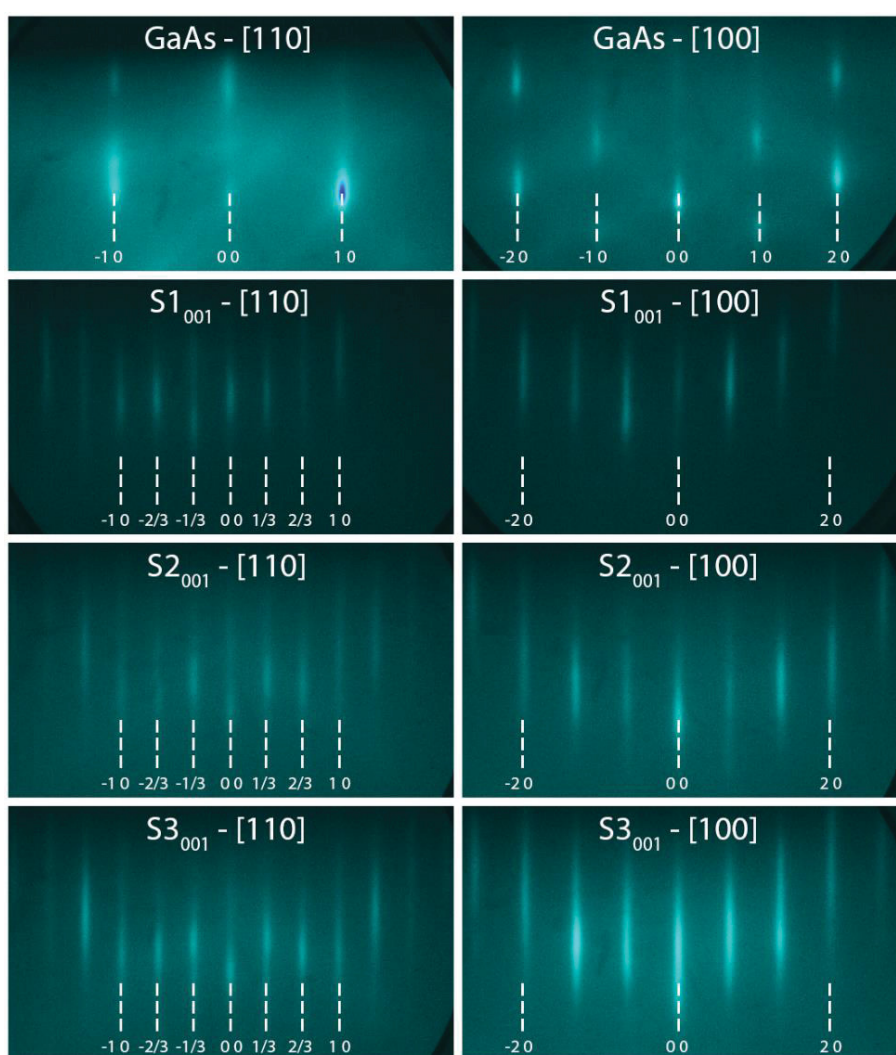


Figura 3-17 – Padrão de difração RHEED para a superfície do $\text{GaAs}(001)$ e filme fino de Mn-Ge , tomado com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes $[001]$ e $[110]$ do GaAs , com energia de 10 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$.

Um desajuste de parâmetros de rede entre o filme fino e o substrato, pode gerar tensões no filme depositado. Porém, para ambos os substratos o erro experimental na medida é de aproximadamente 5%, e as diferenças percentuais entre as distâncias interplanares dos filmes e dos substratos estão muito próximas do erro experimental, dificultando esta análise. Contudo, os resultados encontrados na difração de raios-X, apresentados na seção anterior, indicam que não há tensão nas estruturas encontradas nos filmes finos de Mn-Ge. Com as relações epitaxiais obtidas na seção anterior através das medidas de DRX, podemos calcular os parâmetros de rede dos filmes usando ambos os resultados do RHEED e da DRX. Estes resultados são apresentados na Tabela 6, porém, as direções [0-11] e [2-1-1] do GaAs correspondem respectivamente às direções [-110] e [110] do filme fino de Mn_5Ge_3 , como ambas as direções têm o índice de Miller $l=0$, não é possível obter o parâmetro de rede c .

Tabela 6 - Parâmetros de rede obtidos através dos resultados da análise de RHEED e DRX.

	S1₁₁₁	S2₁₁₁	S3₁₁₁	S1₀₀₁	S2₀₀₁	S3₀₀₁
a _{RHEED} (Å)	7.19	7.27	7.19	7.19	7.19	7.27
c _{RHEED} (Å)	---	---	---	5.02	5.14	5.03
a _{DRX} (Å)	7.22	7.22	7.23	7.19	7.20	7.20
c _{DRX} (Å)	5.03	5.03	5.03	5.02	5.00	4.99

Os parâmetros de rede apresentados na Tabela 6 estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura para o Mn_5Ge_3 massivo ($a = 7.184 \text{ Å}$ e $c = 5.053$ [28]), sugerindo que os filmes apresentados neste trabalho estão completamente relaxados e possuem um bom ajuste de parâmetros de rede com o substrato de GaAs.

Os resultados apresentados até o momento, indicam que a formação da fase e a orientação preferencial dos filmes de Mn-Ge são quase iguais, quando comparados com os outros filmes crescidos no substrato com mesma orientação, e independem da temperatura da célula de efusão do Mn nas temperaturas estudadas.

Uma das amostras foi submetida a medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), gerando informações microscópicas interessantes acerca da estrutura das amostras, como será mostrado na seção seguinte.

3.5 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A morfologia de superfície obtida pela microscopia eletrônica de transmissão apresentada na Figura 3-18, corrobora as relações epitaxiais entre o filme fino de Mn_5Ge_3 e os substrato de GaAs que observamos nos resultados de difração de raios-X. Essas medidas foram feitas no Instituto de Nanociências de Paris⁴.

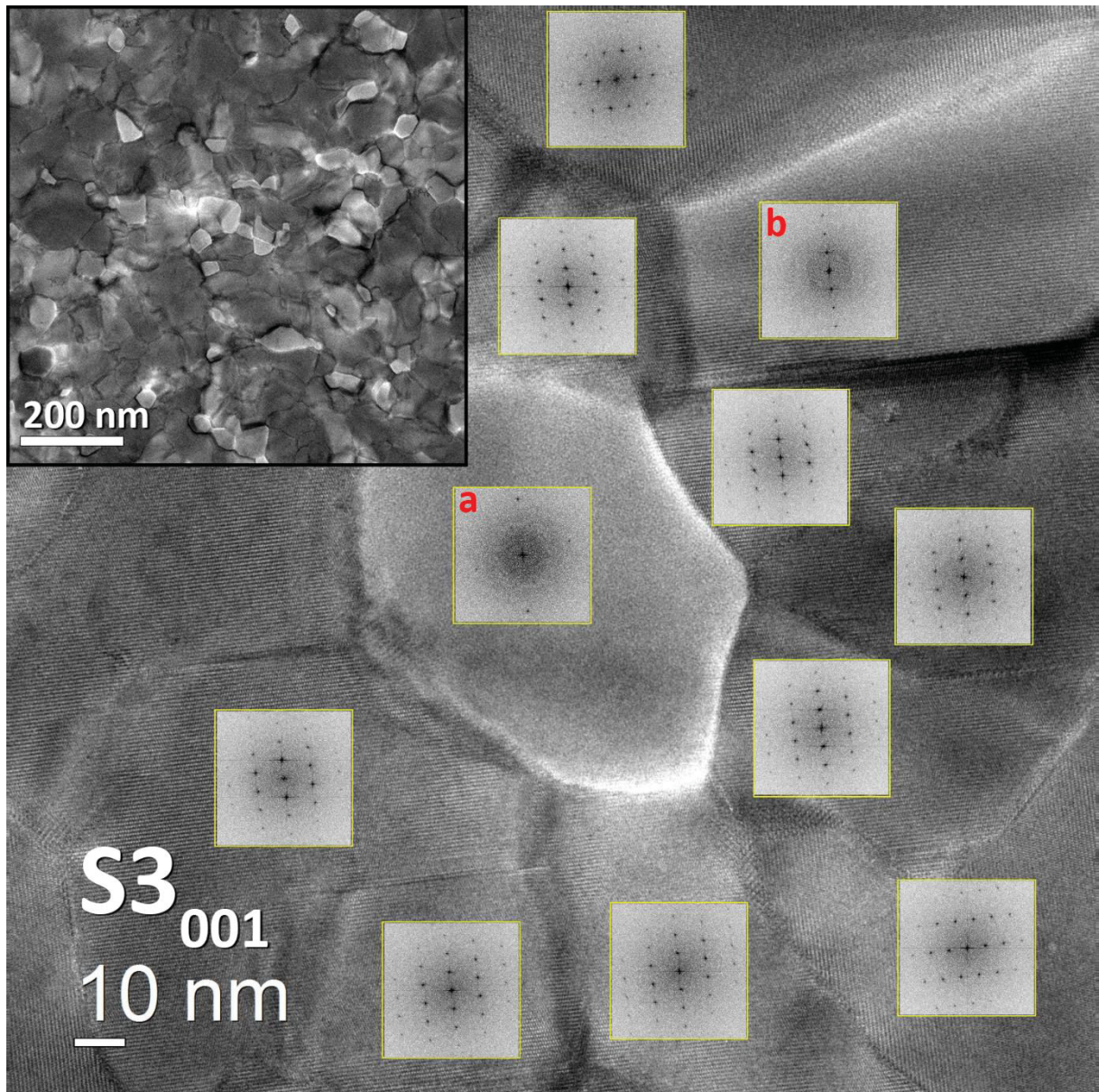


Figura 3-18 – Visão do plano da amostra S3₀₀₁ obtida por HRTEM ao longo do eixo de zona [001] do GaAs e o eixo de zona [111] do Mn_5Ge_3 com uma transformada rápida de Fourier (FFT) aplicada em diferentes grãos. Os grãos *a* e *b* estão orientados com eixos de zona diferentes do [111].

⁴ Medida realizada pela Dr. Demaille Dominique

A camada é composta de vários grãos de Mn_5Ge_3 como demonstrado por transformada rápida de Fourier (FFT - *fast fourier transform*) na Figura 3-18. A maioria desses grãos estão orientados com o eixo cristalográfico [111] paralelo à direção de crescimento. Podemos observar que temos duas orientações diferentes nos grãos, que representam uma rotação de 90° ao redor do eixo [111]. Alguns grãos (*a* e *b*) exibem uma orientação com um eixo de zona diferente do [111], e não é possível observar os planos no grão *a*. O contraste deste grão é mais claro, o que pode indicar que o contraste observado entre os grãos não é um contraste químico, mas sim devido a um contraste de difração. Esta hipótese foi investigada fazendo-se medidas de microscopia eletrônica de transmissão com filtro de energia (EFTEM - *energy filtered transmission electron microscopy*). Na Figura 3-19-a), -b) e -c), podemos observar grãos com contraste diferentes, apesar disso, nos mapas do manganês, mostrados na Figura 3-19-d), -e) e -f), todos os grãos aparentam ser muito parecidos, apresentando quase nenhum contraste entre eles. Isto indica que eles possuem aproximadamente a mesma quantidade de manganês e que este se distribui de maneira homogênea como esperado. Nenhuma outra estrutura de Mn-Ge ou nanoestruturas ricas em manganês foi detectada nas medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Isto reforça a análise de XPS feita na seção 3.2, na qual focamos apenas na fase Mn_5Ge_3 para nossa análise.

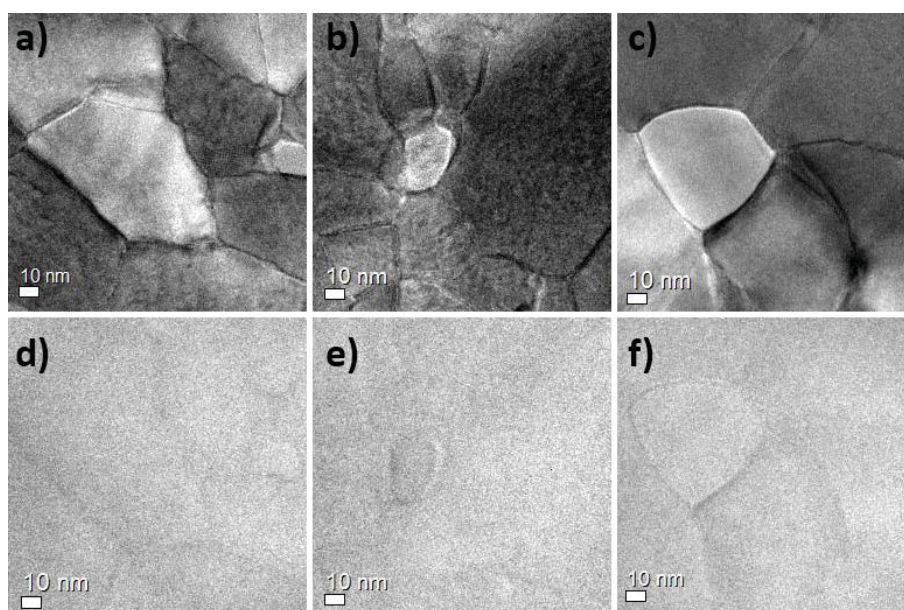


Figura 3-19 – Microscopia eletrônica de transmissão com filtro de energia (EFTEM). a), b) e c) mapa zero loss, d), e) e f) mapa do Mn da amostra S3_{001} , indicando que todas as regiões têm aproximadamente a mesma quantidade de manganês.

Além de consolidarem a análise de XPS, as medidas de microscopia eletrônica de transmissão também corroboram as relações epitaxiais obtidas por DRX na seção 3.3, como pode-se observar na Figura 3-20, na qual é apresentada a microscopia eletrônica de transmissão de seção transversal e as transformadas de Fourier (FFT) de diferentes regiões da amostra S3₀₀₁. Podemos observar no FFT1 da Figura 3-20, o eixo de zona [110] do GaAs, considerando as relações epitaxiais obtidas anteriormente, o eixo de zona correspondente do Mn₅Ge₃ seria o [-110]. Essa relação é confirmada com os FFTs de diferentes domínios observados na Figura 3-20 (FFT2-3-4-6). Enquanto que o FFT5 parece corresponder ao eixo de zona [102] do Mn₅Ge₃.

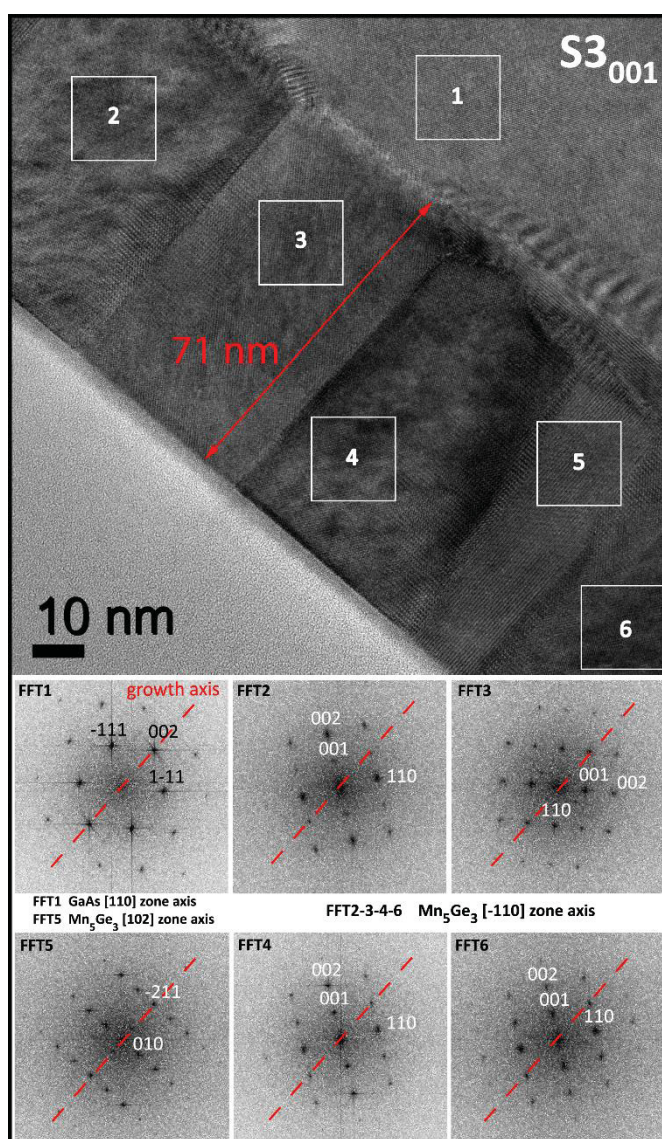


Figura 3-20 – HRTEM de seção transversal da interface filme/substrato e o FFT correspondente para diferentes regiões da amostra S3₀₀₁.

Podemos observar, ainda na Figura 3-20, estruturas que atravessam toda a espessura do filme. Essas estruturas, localizadas na interface entre dois grãos com orientações distintas, aparentam ser um desalinhamento de átomos devido à diferente orientação desses grãos e possivelmente auxiliam na relaxação do sistema.

Analizando o mapa de manganês na seção transversal, na Figura 3-21, podemos observar que toda a camada depositada possui manganês distribuído homogeneamente, e nenhuma nanoestrutura rica em Mn foi identificada.

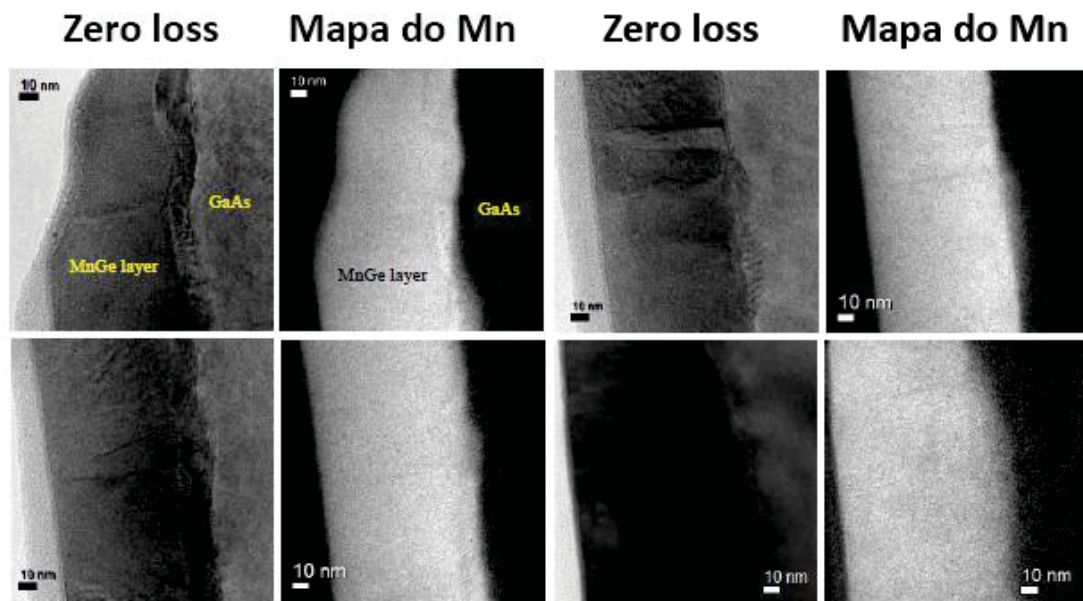


Figura 3-21 - Microscopia eletrônica de transmissão de seção transversal com filtro de energia (EFTEM) no mapa *zero loss* e no mapa do Mn da amostra S3₀₀₁.

Os resultados apresentados nesta seção indicam que mesmo para a amostra S3₀₀₁, que de acordo com os resultados de DRX possui a pior estrutura cristalina, o filme fino de Mn₅Ge₃ consiste de uma estrutura cristalina bem orientada com toxicidade.

3.6 Magnetismo

Daqui em diante, adotaremos as notações do tipo $(hkl)_S$ e $[uvw]_S$ para os planos e direções referentes ao substrato de GaAs, e $(hkl)_F$ e $[uvw]_F$ para os planos e direções referentes ao filme fino de Mn_5Ge_3 .

As medidas de magnetização apresentam uma contribuição diamagnética provinda do substrato. Essa contribuição foi subtraída das medidas e o resultado será apresentado nesta seção. Este procedimento de remoção da contribuição diamagnética envolve um ajuste linear do ciclo de histerese na região de saturação, pois o coeficiente angular deste ajuste é proporcional ao sinal diamagnético. Todas as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado apresentadas neste trabalho foram feitas em uma temperatura de 10 K.

Como foi mencionado na introdução, o Mn_5Ge_3 massivo possui anisotropia magnética ao longo do eixo c , assumindo que a contribuição magnetocristalina domina. Portanto é esperado um eixo de fácil magnetização ao longo da direção perpendicular para todas as amostras crescidas sobre GaAs(111), porém, nenhuma das amostras apresenta anisotropia magnética perpendicular (PMA - *perpendicular magnetic anisotropy*). A ausência da PMA já foi observada[71]–[73] e pode ser explicada pela dominância da anisotropia de forma no comportamento magnético do filme.

As amostras S_{111} e S_{211} crescidas sobre GaAs(111) possuem uma estequiometria muito similar com a razão entre Mn e Ge próxima de 5:3. A Figura 3-22 revela que ambas as amostras demonstram um comportamento magnético muito semelhante, com isotropia no plano do filme (direções $[01-1]_S$ e $[2-1-1]_S$) e com a magnetização fora do plano (direção $[111]_S$) crescendo linearmente com o campo magnético aplicado até a saturação. Quando comparada com essas duas amostras, a amostra S_{311} possui uma maior quantidade de Mn na liga, maior magnetização de saturação (M_s) e campos coercivos (H_c) maiores, como mostra a Tabela 7.

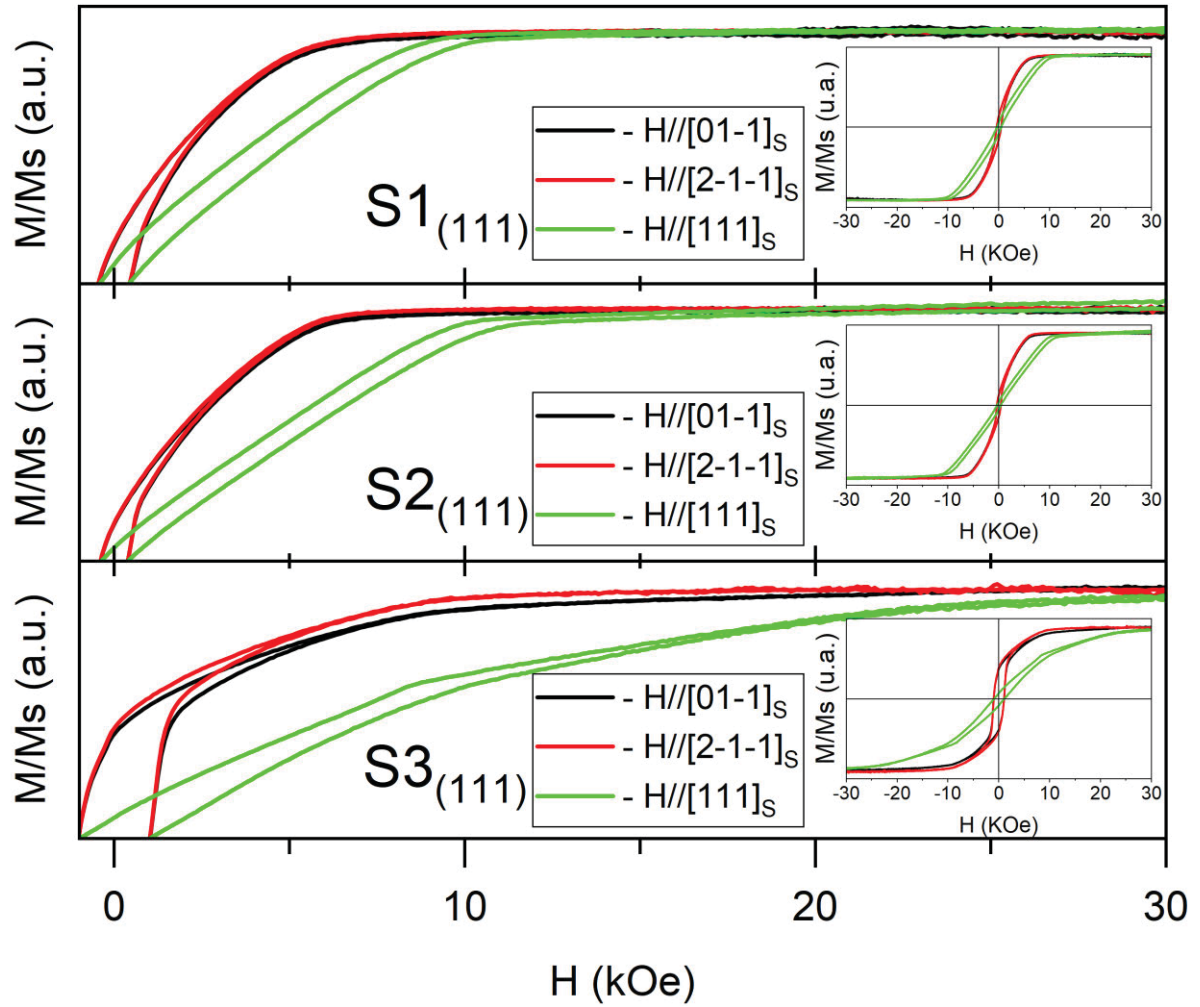


Figura 3-22 – Curvas de magnetização dos filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre $\text{GaAs}(111)$. As curvas apresentadas são uma magnificação das regiões correspondentes dos *insets*. As amostras S1_{111} e S2_{111} apresentam curvas de magnetização muito similares no plano (direções $[01-1]_s$ e $[2-1-1]_s$), enquanto que a amostra S3_{111} apresenta um mecanismo de reversão em uma distribuição de campo muito mais ampla e atinge saturação apenas no entorno de 25 kOe para campos magnéticos aplicados ao longo da direção fora do plano. O campo magnético foi aplicado ao longo das direções cristalográficas indicadas correspondentes ao substrato de GaAs .

Todas as amostras crescidas sobre $\text{GaAs}(111)$ apresentam um comportamento linear na curva de magnetização fora do plano. No plano do filme este comportamento é bastante suavizado. Em ambos os casos, este comportamento é normalmente associado à uma estrutura de domínios magnéticos do tipo *striped* [74], [75], com componentes da magnetização no plano e fora do plano. Esta característica magnética já foi observada em filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre substratos de $\text{Ge}(111)$ [76], [77]. Os resultados da literatura apresentam curvas de magnetização muito similares às apresentadas neste trabalho e corroboram o indicativo de uma estrutura de domínios magnéticos do tipo *striped*.

No caso das amostras crescidas sobre substratos de GaAs(001), podemos observar na Figura 3-23 que nenhuma amostra apresenta o comportamento linear nas curvas fora do plano e que as curvas de magnetização ao longo do plano do filme apresentam anisotropia. As amostras S1₀₀₁ e S2₀₀₂ apresentam anisotropia no plano com a direção [100]_s sendo um eixo mais fácil de magnetizar a amostra. Já a amostra S3₀₀₁ indica uma inversão de anisotropia, com a direção [110]_s deixando de ser um eixo difícil. Vale ressaltar, que por problemas do equipamento no momento de medição, a região de campos magnéticos mais intensos apresenta uma relação sinal-ruído pior quando comparada com as outras amostras, e ainda podemos observar uma separação dos dois ramos do ciclo de histerese nessa mesma região. Esses fatores dificultam o ajuste linear nesta região, necessário para a subtração do sinal diamagnético, e dificultam a análise em relação a identificação do eixo de fácil magnetização. Portanto não é muito claro se a direção [110]_s se torna uma direção mais fácil quando comparada com a direção [100]_s ou se realmente há uma inversão de anisotropia no plano. Tanto as amostras crescidas sobre GaAs(001) quanto as crescidas sobre GaAs(111) apresentam uma magnetização de saturação que cresce em função da quantidade de Mn na liga, como mostra a Tabela 7. Além disso, podemos observar que com exceção das amostras S3, as amostras crescidas sobre GaAs(111) apresentam um valor de magnetização remanente menor do que aquelas crescidas sobre GaAs(001).

Tabela 7 – Magnetização remanente (Mr), magnetização de saturação (Ms) e campo coercivo (Hc).

Os valores de Mr sem asterisco se referem as medidas feitas com o campo magnético ao longo do plano das amostras, enquanto que os valores indicados com asterisco se referem as medidas fora do plano. As medidas de Ms e Hc (com exceção da amostra S3₀₀₁) apresentam apenas um valor pois os valores no plano e fora do plano são os mesmos.

Amostra	Mr	Ms	Hc
S1 ₁₁₁	89/54*	600	438
S2 ₁₁₁	101/44*	720	384
S3 ₁₁₁	419/103*	1091	1009
S1 ₀₀₁	275/41*	513	607
S2 ₀₀₁	451/58*	839	546
S3 ₀₀₁	402/84*	934	730/954**

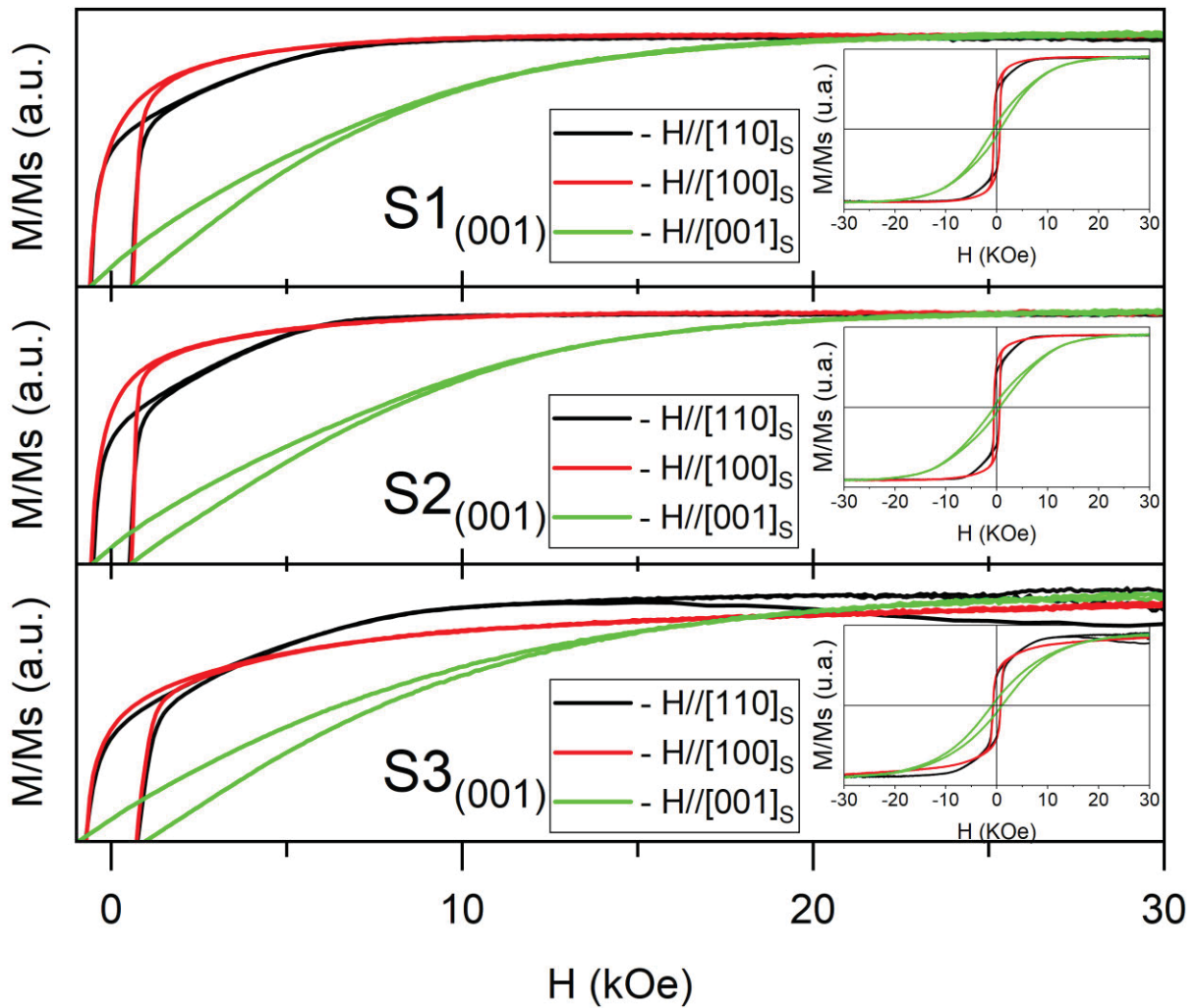


Figura 3-23 - Curvas de magnetização dos filmes finos de Mn_5Ge_3 crescidos sobre $\text{GaAs}(001)$. As curvas apresentadas são uma magnificação das regiões correspondentes dos *insets*. As amostras S1_{001} e S2_{001} apresentam curvas de magnetização muito similares no plano (direções $[110]$ e $[100]$), enquanto que a amostra S3_{001} apresenta uma inversão de anisotropia no plano. O campo magnético foi aplicado ao longo das direções cristalográficas indicadas correspondentes ao substrato de GaAs .

Cálculos de DFT foram realizados para a estrutura de Mn_5Ge_3 a fim de aprofundar o entendimento acerca da reversão magnética das amostras estudadas. Para isso foi calculado o campo vetorial de magnetização $\vec{m}(\vec{r})$ e campo magnético vetorial de correlação-troca $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$. Células com 16 átomos foram montadas para reproduzir o Mn_5Ge_3 estequiométrico conforme a estrutura apresentada na Figura 1-1. Foram utilizados os parâmetros de rede encontrados por difração de raios X. Os cálculos foram realizados admitindo dependência em spin, magnetização não-colinear e utilizando o funcional de correlação-troca na aproximação GGA-PBESol [78]. As convergências de energia total e do potencial de Kohn-Sham foram melhores que 1×10^{-5} Ha e 1×10^{-7} Ha respectivamente.

A Figura 3-24 mostra a densidade de estados (DOS) em função da energia. A DOS, Figura 3-24-a), apresenta um estado fundamental metálico com propriedades magnéticas, o qual é consistente com experimentos de resistividade elétrica e magnetização encontrados na literatura[12], [28] e também com os resultados dos comportamentos magnéticos observados nesta tese. A densidade de estados projetada (PDOS), Figura 3-24-b), é dominada pelos estados 3d do Mn, sendo esta a contribuição global predominante. Observamos que a PDOS do Mn₁ é diferente da PDOS do Mn₂, principalmente na sub-banda de spins majoritários. Isto ocorre devido ao fato de que os átomos de Mn₁ e Mn₂ ocupam sítios distintos. Os cálculos resultaram em momentos magnéticos de 2,18 μB e de 3,07 μB para os átomos de Mn₁ e Mn₂ respectivamente. Os estados 4p formam a contribuição predominante do átomo de Ge. Pode-se observar que PDOS para o Ge-4p é menos localizada quando comparada com a do Mn₁- e Mn₂-3d. Além disso, as componentes de spin majoritário/minoritário do Ge estão invertidas em relação às dos átomos de Mn originando um pequeno momento magnético de -0,12 μB , resultado da hibridização Mn₁/Mn₂-3d – Ge-4p. Esta configuração de momentos magnéticos indica um estado fundamental do tipo ferrimagnético. Entretanto, como os momentos associados ao Ge são pequenos, na prática, adota-se um comportamento ferromagnético com boa aproximação. De modo geral, os cálculos de densidade de estados descrevem bem os resultados experimentais obtidos e estão em bom acordo com resultados teóricos encontrados na literatura[11].

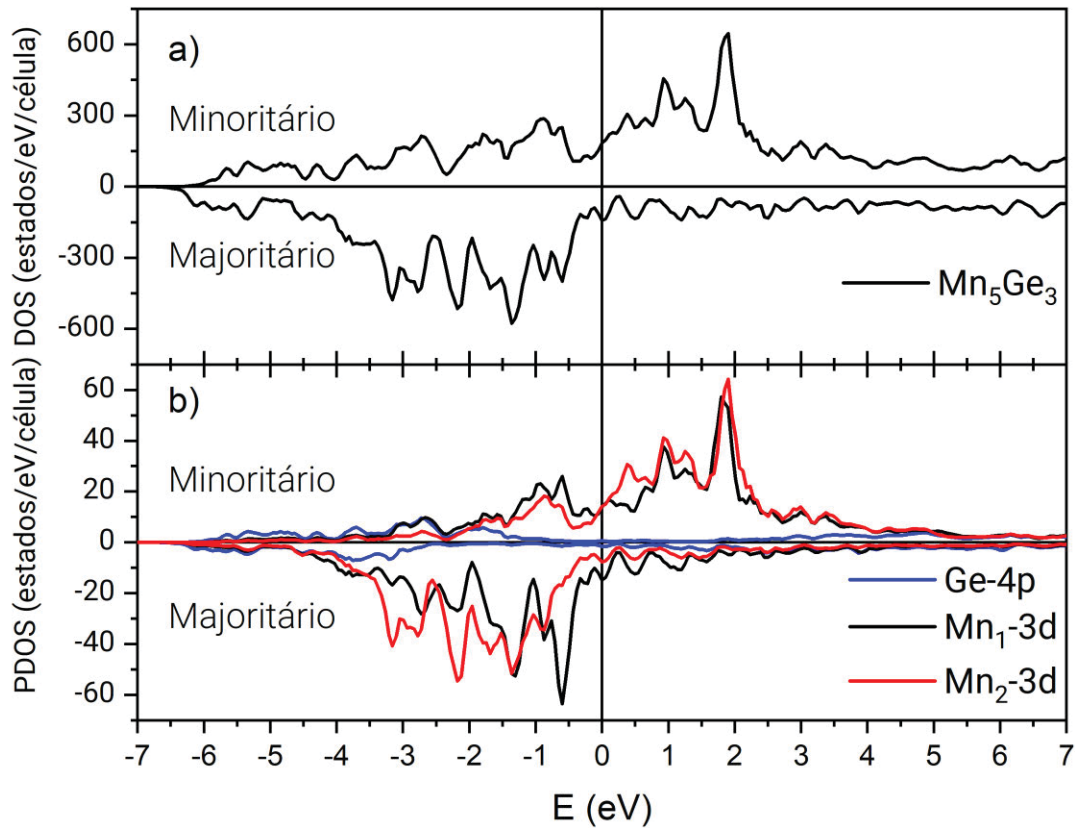


Figura 3-24 – a) Densidade de estados projetada do Ge-4p e Mn-3d e b) densidade de estados total do Mn_5Ge_3 em função da energia. Spins majoritários são os valores negativos e minoritários os valores positivos do eixo y.

O campo de correlação-troca tem sua direção ao longo da direção da densidade de spin local e facilita a observação dos eixos magnéticos, como mostra a Figura 3-25. Podemos observar que a isosuperfície referente ao campo vetorial de magnetização $\vec{m}(\vec{r})$, em destaque na Figura 3-25-a), apresenta a mesma forma que a isosuperfície referente ao campo magnético vetorial de correlação-troca $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$, em destaque na Figura 3-25-b). Devido a maior facilidade de observação da forma das isosuperfícies e das direções dos eixos magnéticos, o foco de nossa análise será voltado para as isosuperfícies do campo $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$.

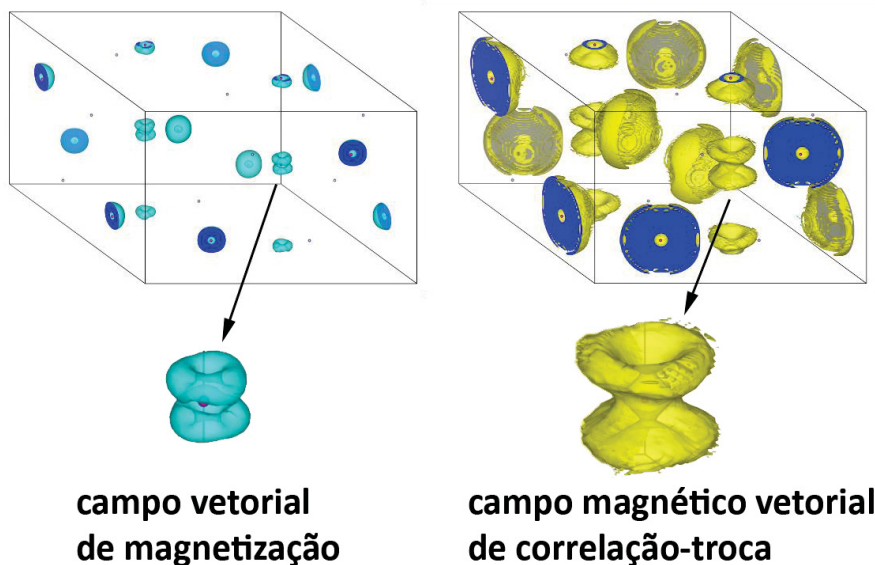


Figura 3-25 – a) isosuperfícies do campo vetorial de magnetização $\vec{m}(\vec{r})$ e b) campo magnético vetorial de correlação-troca $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$. Figura feita com o programa VESTA (*Visualization for Eletronic and STructural Analysis*) [79].

As isosuperfícies são visualizadas utilizando o programa de visualização para análise estrutural e eletrônica VESTA (*Visualization for Eletronic and STructural Analysis*) [79], porém, como é possível observar na Figura 3-26, são necessários dois níveis de isosuperfícies distintos para uma boa análise desses resultados, isso ocorre devido ao fato de que os átomos de manganês do tipo 1 e do tipo 2 possuem vizinhanças distintas e portanto momentos magnéticos distintos. No nível de isosuperfície 0,0065 u.a.c. (unidades atômicas de campo magnético), a isosuperfície referente aos átomos do tipo Mn_1 apresenta uma forma que permite a fácil identificação dos eixos magnéticos estáveis, porém a isosuperfície referente aos átomos do tipo Mn_2 só apresenta uma clara definição dos eixos magnéticos estáveis em um nível de superfície de 0,0092 u.a.c.. Para facilitar o entendimento, as imagens foram exportadas para o programa Blender [80] e ambos os níveis de isosuperfícies foram combinados em uma única imagem, como ilustra a Figura 3-26-c).

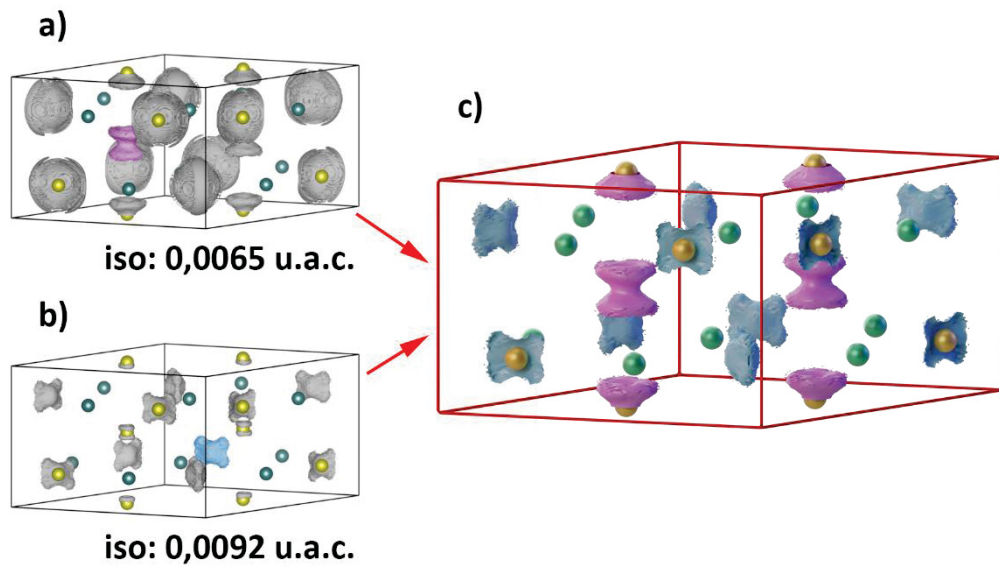


Figura 3-26 – Isosuperfícies do campo magnético vetorial de correlação-troca $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$. Isosuperfície a) 0,0065 u.a.c. que melhor ressalta a forma da isosuperfície referente ao Mn₁ e b) 0,0092 u.a.c. que melhor ressalta a forma da isosuperfície referente ao Mn₂. Figura feita com os programas VESTA [79] e Blender [80].

As curvas de magnetização presentes na Figura 3-22 indicam que as direções $[01-1]_s$ e $[2-1-1]_s$ ao longo do plano do filme são praticamente isotrópicas. Os resultados dos cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade corroboram essa constatação. A Figura 3-27 apresenta duas ilustrações da célula unitária do Mn₅Ge₃ sobre o substrato de GaAs(111), uma em perspectiva e uma projeção ortogonal planar. Esta figura serve apenas para mostrar as relações epitaxiais entre o GaAs e o MnGe, de modo que a escala e a posição de uma célula em relação a outra são apenas ilustrativas e não representam a realidade.

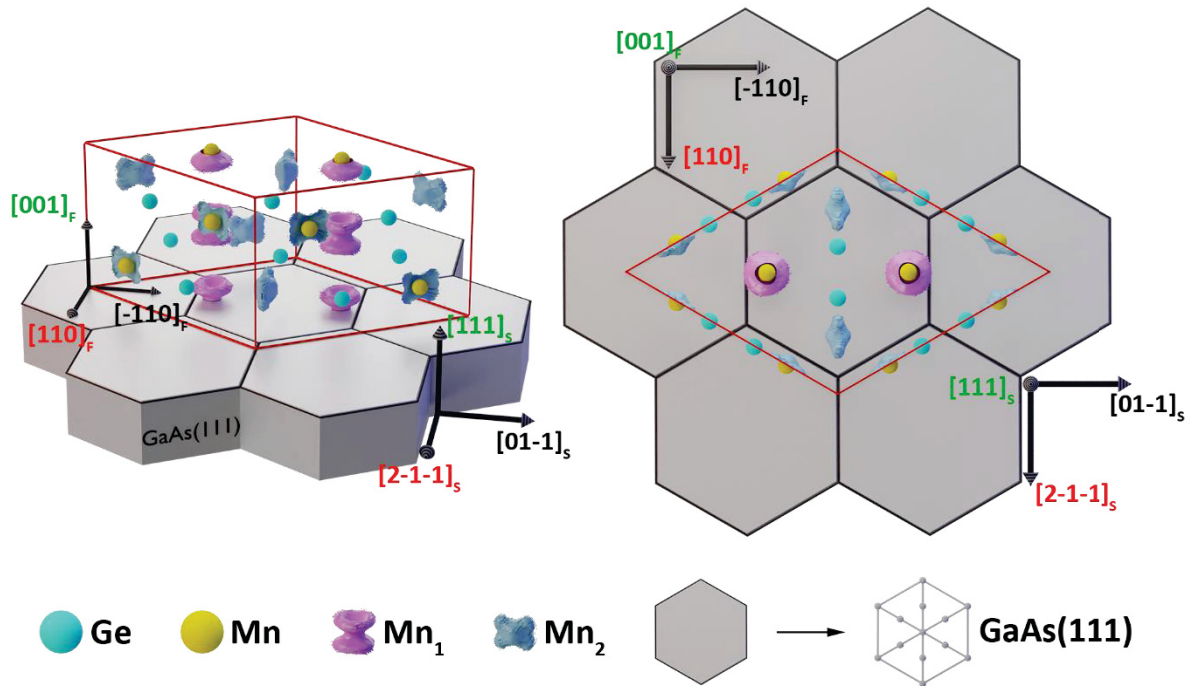


Figura 3-27 – Ilustração da célula unitária do Mn_5Ge_3 e isosuperfícies do campo magnético de correlação-troca sobre o substrato de $\text{GaAs}(111)$. As esferas verdes representam os átomos de Ge e as amarelas os átomos de Mn. O hexágono cinza representa a projeção ortogonal ao longo da direção $[111]_s$ do GaAs . As direções cristalográficas apresentadas na imagem seguem as notações $[uvw]_s$ e $[uvw]_F$ para às direções referentes ao substrato e ao filme, respectivamente. Esta imagem foi confeccionada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.0065 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). Figura feita com o programa Blender [80].

As isosuperfícies presentes na Figura 3-27 têm duas formas distintas, as distribuições de momentos magnéticos referentes aos átomos de Mn_1 estão em rosa, e em azul estão as distribuições dos átomos Mn_2 . Essas distribuições foram separadas e organizadas de modo a facilitar a visualização ao longo das principais orientações cristalográficas do substrato de GaAs e do filme de Mn_5Ge_3 , como mostra a Figura 3-28. As isosuperfícies referentes ao Mn_1 (em rosa) tem dois nódulos cônicos espelhados ao longo da direção $[001]_F$, e são, portanto, isotrópicas ao longo do plano $(001)_F$, como pode ser observado na Figura 3-28. O formato dessa isosuperfície evidencia que medidas magnéticas ao longo das direções $[110]_F$ e $[-110]_F$ serão muito parecidas. Já para as distribuições de momentos magnéticos referentes ao Mn_2 , a Figura 3-28 apresenta a superposição das três orientações distintas que essa distribuição possui na célula de Mn_5Ge_3 , as quais foram pintadas com cores diferentes para facilitar a visualização. As distribuições de momento magnéticos dos átomos de Mn_2 tem um formato característico, o qual nomeamos formato em X, no plano $(110)_F$

adicionado de um formato arredondado aproximadamente isotrópico no plano $(001)_F$. Portanto, os eixos de fácil magnetização não estão ao longo das principais direções cristalográficas do plano do GaAs. Na Figura 3-28 é possível observar que a direção $[110]_F$ está ao longo de um eixo intermediário de magnetização, observação semelhante pode ser feita acerca da direção $[-110]_F$. A semelhança entre essas duas direções, combinada com o formato arredondado aproximadamente isotrópico no plano $(001)_F$ das distribuições $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$ dos átomos Mn_2 , bem como o formato isotrópico de $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$ neste mesmo plano do filme para os átomos do tipo Mn_1 , corrobora os dados experimentais apresentados na Figura 3-22, na qual foi observada isotropia magnética no plano do filme.

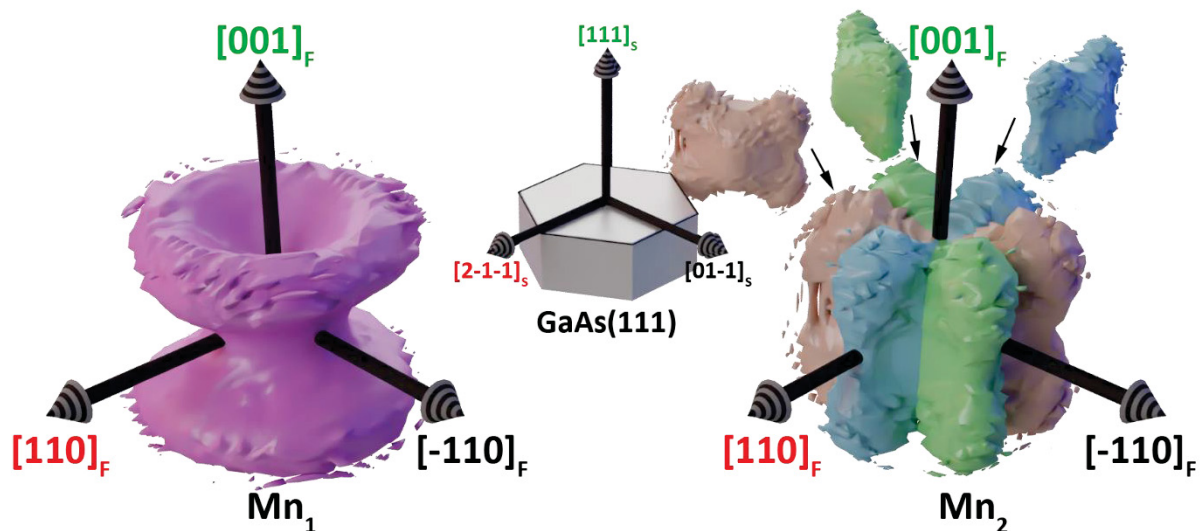


Figura 3-28 - Isosuperfícies da distribuição do campo magnético de correlação-troca com os eixos referentes as direções cristalográficas do filme de Mn_5Ge_3 e do substrato de GaAs(111). Esta imagem foi montada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.65 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). A figura referente ao Mn_2 apresenta a superposição das três orientações distintas que essa distribuição possui na célula de Mn_5Ge_3 . Figura feita com o programa Blender [80]

Para a direção perpendicular, a análise DFT indica que essa direção é um eixo intermediário de magnetização, como mostram as isosuperfícies referentes tanto ao Mn_1 quanto ao Mn_2 na Figura 3-28.

Ainda na Figura 3-28, é possível observar que as estruturas do tipo X do Mn_2 revelam uma componente de campo magnético apontando para fora do plano $(001)_F$ com um ângulo de aproximadamente 50° em relação ao eixo $[001]_F$. Componentes fora do plano $(001)_F$ também são observadas na estrutura em cone do campo

magnético gerado pelos átomos de Mn_1 . Ambos os resultados indicam que os eixos de fácil magnetização para o Mn_5Ge_3 apresentam componentes importantes na direção do eixo c da estrutura. Entretanto, este não é realmente o eixo fácil, o qual está localizado no ângulo de aproximadamente 50° com relação ao eixo c .

A análise dos resultados de DFT para as amostras crescidas sobre $\text{GaAs}(001)$ também explica de maneira satisfatória o comportamento magnético observado experimentalmente. A Figura 3-29 ilustra as relações epitaxiais entre o filme fino de MnGe e o substrato de $\text{GaAs}(001)$. Na projeção ortogonal planar é possível observar que as isosuperfícies azuis (Mn_2) possuem três alinhamentos distintos, enquanto que a isosuperfície rosa (Mn_1) possui apenas um. Neste caso, para entender o comportamento magnético dessas amostras é necessário considerar as três isosuperfícies com alinhamentos distintos do Mn_2 .

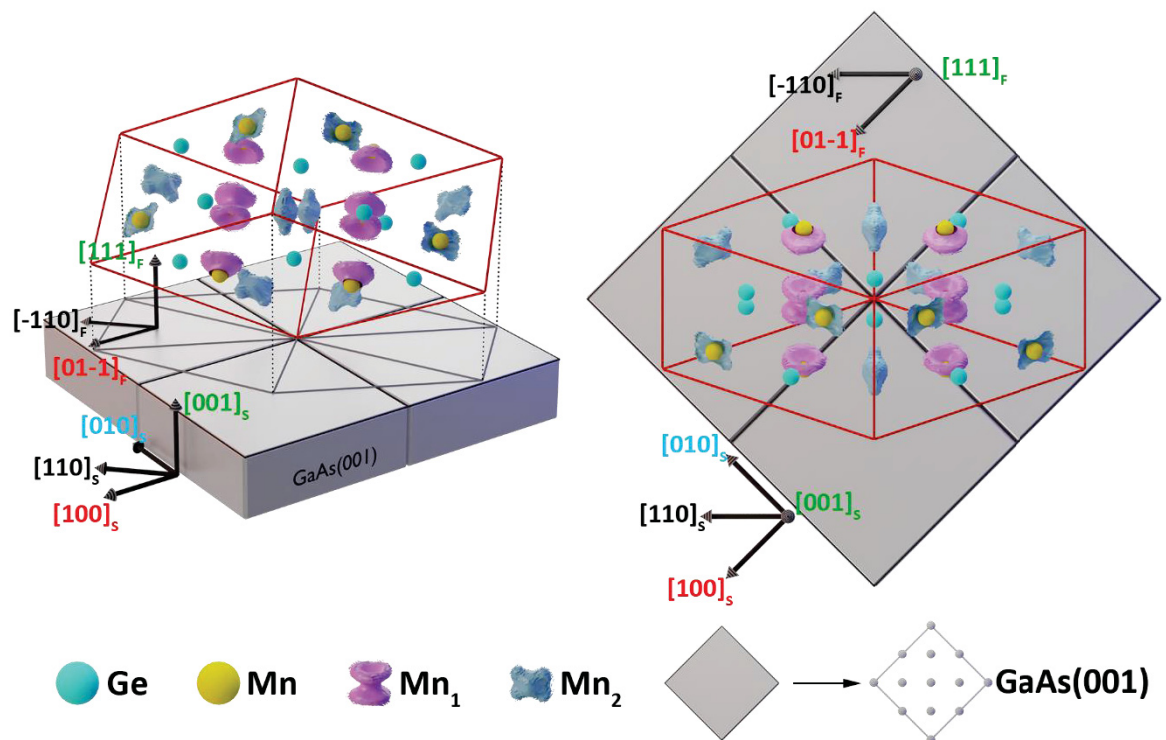


Figura 3-29 – Ilustração da célula unitária do Mn_5Ge_3 e isosuperfícies do campo magnético de correlação-troca sobre o substrato de $\text{GaAs}(001)$. As esferas verdes representam os átomos de Ge e as amarelas os átomos de Mn. Em laranja temos a projeção ortogonal ao longo da direção $[001]$ do GaAs. As direções cristalográficas apresentadas na imagem são referentes ao substrato de $\text{GaAs}(001)$. Esta imagem foi confeccionada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.0065 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). Figura feita com o programa Blender [80].

A isosuperfície rosa (Mn_1) indica que ao longo das direções $[01-1]_F$ e $[111]_F$ do filme de Mn_5Ge_3 temos eixos magnéticos estáveis, como pode ser observado na Figura 3-30, portanto estas seriam direções de fácil magnetização. Enquanto que a direção $[110]$ está alinhada com uma direção intermediária, entre um eixo magnético estável e uma direção de difícil magnetização. A análise apenas desta isosuperfície indica que a magnetização ao longo da direção $[01-1]_F$ seria mais fácil do que ao longo da direção $[-110]_F$. Analisando a isosuperfície referente ao Mn_2 , podemos chegar a uma conclusão semelhante. Como foi mencionado anteriormente, neste caso precisamos analisar as isosuperfícies com os três alinhamentos distintos, para isso, essas três contribuições foram superpostas na Figura 3-30 com cores distintas para facilitar a visualização. Como foi observado na isosuperfície referente ao Mn_1 , as direções $[01-1]_F$ e $[111]_F$ estão alinhadas ao longo de direções de fácil magnetização, enquanto que a direção $[-110]_F$ está ao longo de uma direção intermediária. Portanto, ambas as isosuperfícies, tanto do Mn_1 quanto do Mn_2 , indicam que a direção $[01-1]_F$ é mais fácil de magnetizar do que a direção $[-110]_F$, em acordo com o observado na Figura 3-23 para as amostras $S1_{001}$ e $S2_{001}$.

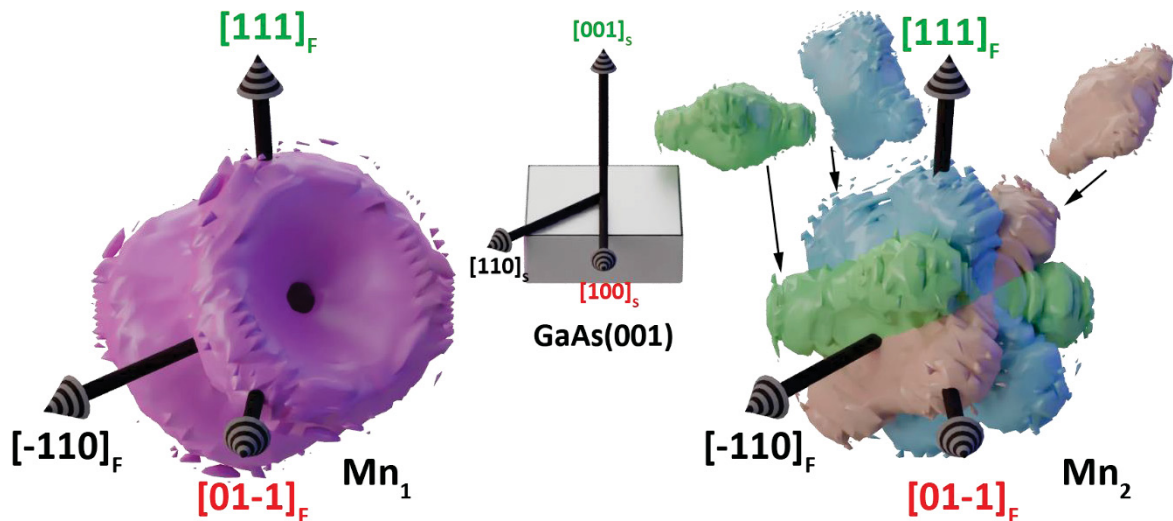


Figura 3-30 - Isosuperfícies da distribuição do campo magnético de correlação-troca com os eixos referentes as direções cristalográficas do GaAs. Esta imagem foi montada utilizando duas isosuperfícies distintas, 0.0092 que facilita a visualização das isosuperfícies em azul (Mn_2) e 0.0065 u.a.c. que facilita a visualização das isosuperfícies em rosa (Mn_1). Figura feita com o programa Blender [80].

Comparando a distribuição de momentos ao longo da direção $[-110]_F$ na Figura 3-28 e na Figura 3-30, podemos observar que em ambas as figuras essa direção é

idêntica, como esperado. As curvas de magnetização ao longo da direção $[-110]_s$ ($[-110]_F$) apresentadas na Figura 3-22 tem um perfil parecido com as apresentadas na Figura 3-23 ao longo da direção $[-110]_s$. Em ambos os substratos pode-se observar que a aproximação à saturação, partindo da região de magnetização de remanência, segue um comportamento que tende à linearidade. Já comparando a Figura 3-28 com a Figura 3-30, a direção perpendicular dos filmes crescidos sobre GaAs(001) aparenta ser uma direção mais fácil quando comparada com a direção perpendicular dos filmes crescidos sobre GaAs(111). Entretanto, as curvas de magnetização na direção perpendicular ao substrato indicam o oposto, como pode ser observado na Figura 3-22 e na Figura 3-23. Com exceção da amostra S3₍₁₁₁₎, o campo de saturação apresentado nas amostras crescidas sobre GaAs(111) é cerca de metade daquele encontrado nas amostras crescidas sobre GaAs(001). Uma possível explicação pode ser encontrada analisando a quantidade de nódulos cujas componentes apontam na direção perpendicular, como mostra a Figura 3-31. Nesta figura, as flechas em vermelho representam as direções que terão alguma contribuição para a direção perpendicular. Assumindo um vetor unitário que vai do centro da distribuição até a borda da isosuperfície desses nódulos, podemos fazer uma soma vetorial de todos os vetores relevantes e encontrar a resultante na direção perpendicular. Essa resultante é 2,41 para as amostras sobre GaAs(001) e 3,9 para as amostras sobre GaAs(111). Em resumo, a quantidade e orientação dos nódulos encontrados nas distribuições de momento das amostras sobre GaAs(111), pode ser suficiente para facilitar a magnetização ao longo da direção perpendicular quando comparada com as amostras sobre GaAs(001).

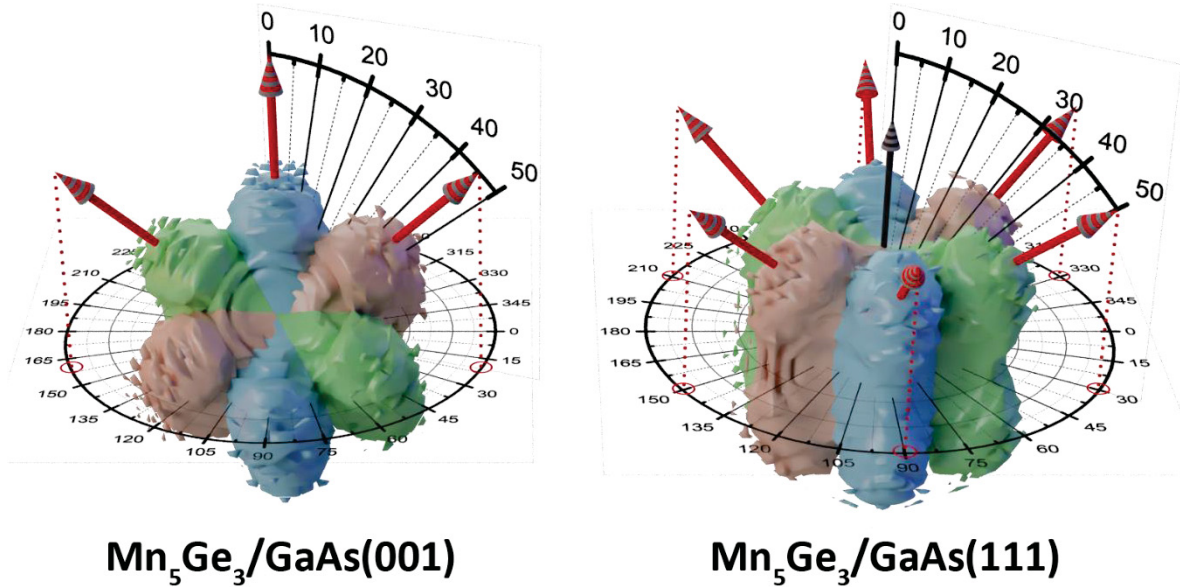


Figura 3-31 - Isosuperfícies referentes ao Mn₂ das amostras crescidas sobre substratos de GaAs(001) e GaAs(111). As flechas vermelhas representam a direção de cada nódulo que possui uma componente na direção perpendicular. A flecha preta representa a direção perpendicular nas distribuições referentes ao Mn₅Ge₃/GaAs(111).

O comportamento observado nas curvas de magnetização, apresentadas nas Figura 3-22 e 3-23, indica que a direção que está perpendicular ao plano do filme é uma direção mais difícil de magnetizar do que as direções no plano. Já as isosuperfícies apresentadas nas Figura 3-28 e 3-30, indicam que na direção perpendicular se tem um eixo intermediário, no caso das amostras sobre GaAs(111), e um eixo fácil, no caso das amostras sobre GaAs(001). Essa discrepância pode ser explicada, adicionando-se a componente da anisotropia de forma aos resultados já revelados por DFT na estimativa de $\vec{B}_{xc}(\vec{r})$. A anisotropia de forma tem origem nos polos livres que surgem na superfície do material devido à quebra de simetria e depende, portanto, da forma do material. Esses polos livres produzem um campo desmagnetizante cuja direção é oposta à direção da magnetização. Sendo mais importante para filmes finos, a anisotropia de forma tende a alinhar os momentos de dipolo magnético ao plano do filme. Em um filme fino com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano do filme, a anisotropia de forma K_f pode ser estimada usando a equação:

$$K_f = -2\pi M_s^2 \quad (3-2)$$

na qual M_s é a magnetização de saturação. O valor de K_f pode, então ser comparado com as energias anisotrópicas uniaxiais K_u apresentadas na Tabela 8, as quais foram estimadas calculando a diferença entre a área abaixo das curvas de magnetização ao longo das direções $[2-1-1]_s$ e $[111]_s$, no caso das amostras crescidas sobre GaAs(111) e $[100]_s$ e $[110]_s$ para aquelas crescidas sobre GaAs(001). Os valores obtidos estão em bom acordo com valores encontrados na literatura para filmes finos de $Mn_5Ge_3/Ge(111)$ ($4,5 \times 10^6$ erg/cc) [81] e para o Mn_5Ge_3 massivo ($4,2 \times 10^6$ erg/cc) [26].

A comparação entre os valores de K_f e K_u indicam que a energia anisotrópica de forma é dominante em todos os casos. Os cálculos DFT indicam que a direção fora do plano é naturalmente um eixo intermediário (fácil) para o Mn_5Ge_3 nas condições de epitaxia sobre substratos GaAs(111) (GaAs(001)). Somando-se a este fato o de que a anisotropia de forma é dominante com relação à magnetocristalina, é possível compreender o comportamento de eixo difícil apresentado pelas medidas magnéticas fora do plano dos filmes. Curvas de magnetização de filmes finos de Mn_5Ge_3 com diferentes espessuras [76], indicam que filmes mais espessos (168 nm) apresentam uma reversão magnética no plano similar a reversão fora do plano, corroborando a conjectura de que o eixo difícil que observamos fora do plano é devido à anisotropia de forma.

A Tabela 8 apresenta ainda, a energia magnética necessária para saturar a magnetização das amostras na direção perpendicular ao plano dos filmes, calculada como:

$$U_M = M_s H_s \quad (3-3)$$

na qual H_s é o campo de saturação para a direção perpendicular ao plano do filme.

Podemos observar que são necessários valores de U_M maiores, ou ainda muito maiores para algumas amostras, do que a soma $K_f + K_u$ para que as amostras cheguem à saturação magnética. Este é um indicativo de que outros termos de energia são necessários para delinear o cenário micromagnético apresentado nas Figura 3-22 e 3-23. Uma possibilidade é a formação de domínios do tipo *stripped* cuja formação pode ser analisada pelo fator de qualidade Q das amostras (Tabela 8), que foram obtidos pela seguinte equação [82]:

$$Q = -\frac{K_u}{K_f} \quad (3-4)$$

Este fator é rotineiramente utilizado como um indicativo da organização da magnetização em domínios magnéticos. É preciso analisar também as espessuras t dos filmes comparadas com as larguras de paredes de domínio δ_w definida como [82]:

$$\delta_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K_u}} \quad (3-5)$$

na qual A é a constante de troca, que caso do Mn_5Ge_3 é 1×10^{-7} erg/cm [73].

Valores de $Q > 1$ indicam que a magnetização se encontra totalmente fora do plano, para quaisquer espessuras e larguras de paredes de domínios. Já valores de $Q < 1$ e espessuras $t > 2\delta_w$ indicam uma estrutura de domínios magnéticos do tipo *striped* na qual coexistem componentes de magnetização alternando entre posições no plano e fora dele.

Para filmes com espessuras $t > 2\delta_w$ e $Q < 1$, a magnetização se encontra totalmente no plano. Como ilustra a Figura 3-32.

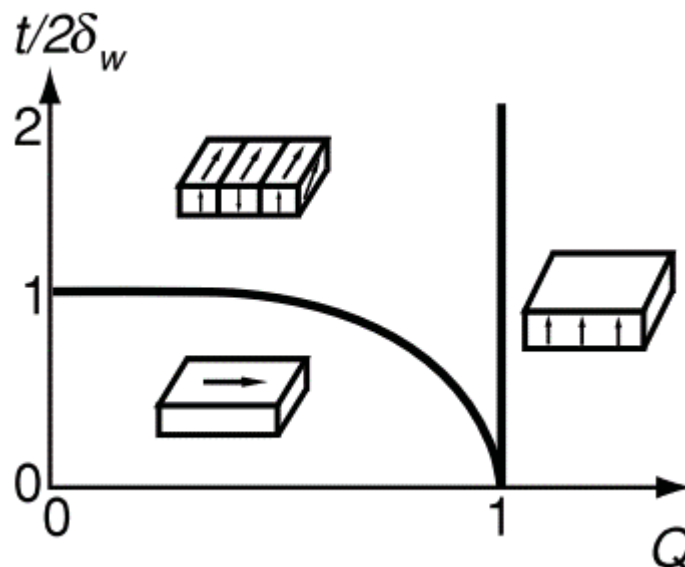


Figura 3-32 – Domínios magnéticos em um filme fino em função do fator de qualidade Q e da espessura t . Figura retirada da referência [82].

Os fatores de qualidade encontrados para nossos filmes estão em bom acordo com o valor de 0,6 encontrado na literatura [81], e corroboram a análise das curvas de magnetização indicando uma estrutura de domínios do tipo *striped*. A amostra S3₁₁₁ exibe ainda um comportamento mais complicado, apresentando duas componentes lineares de magnetização fora do plano (Figura 3-22) além de valores $t/2\delta_w$ elevados, indicando a necessidade de uma análise mais detalhada sob o aspecto experimental, tal como a observação direta dos domínios por microscopia magnética, e modelagem micromagnética alimentada por dados de microscopia para a compreensão de todos os casos estudados.

Tabela 8 – Constante anisotrópica de forma K_f , constante anisotrópica uniaxial K_u , energia magnética de saturação, fator de qualidade Q e razão entre a espessura das amostras t e a largura da parede de domínio δ_w .

Amostra	K_f ($\times 10^6$ erg/cc)	K_u ($\times 10^6$ erg/cc)	Energia magnética de saturação ($\times 10^6$ erg/cc)	Q	$t/2\delta_w$	Momento (μ_B /átomo de Mn)
S1 ₁₁₁	-2,3	1,3	6,0	0,6	3,9	1,55
S2 ₁₁₁	-3,3	2,2	7,2	0,7	5,2	1,74
S3 ₁₁₁	-7,5	7,4	32,8	1	9,6	2,23
S1 ₀₀₁	-1,7	1,8	10,3	1,1	4,7	1,19
S2 ₀₀₁	-4,4	3,5	16,8	0,8	6,6	1,81
S3 ₀₀₁	-5,5	3,0	18,7	0,6	6,1	1,91

Os cálculos de DFT indicam um momento médio de 2,64 μ_B /átomo de Mn, valor em bom acordo com o valor de 2,6 μ_B /átomo de Mn encontrados na literatura para o Mn₅Ge₃ massivo[27] e com os valores obtidos experimentalmente que estão apresentados na Tabela 8. Comparando com os resultados obtidos nas curvas de *rocking curve* apresentados na Figura 3-8, podemos observar que o momento magnético das amostras crescidas sobre GaAs(111) aumenta em função da qualidade cristalina, se aproximando do resultado obtido por DFT que representa um caso ideal. No caso das amostras sobre GaAs(001), podemos observar que os valores são menores quando comparados com os obtidos para as amostras crescidas sobre GaAs(111), e que eles não seguem a mesma dependência com a largura à meia altura que foi observada anteriormente. Uma possível explicação para essas observações pode ser encontrada nos defeitos observados na imagem de HRTEM apresentada na Figura 3-20. Neste caso, podemos ter estruturas cujo momento magnético é menor do

que o momento magnético do Mn_5Ge_3 , diminuindo, então, o momento magnético médio que é obtido experimentalmente.

O comportamento magnético das amostras também foi estudado com medidas de magnetização em função da temperatura. Essas medidas foram realizadas de duas maneiras diferentes, a chamada curva ZFC (ZFC – *zero-field-cooled*) na qual a amostra é resfriada sem a presença de um campo magnético externo, em seguida, a medida é realizada enquanto a amostra esquentava imersa em um campo magnético externo. Já no caso da curva FC (FC – *field-cooled*), a medida é realizada enquanto a amostra é resfriada imersa em um campo magnético externo. O campo magnético utilizado para essas medidas foi de 1 KOe aplicado ao longo da direção $[2-1-1]_s$ do GaAs(111) e $[100]_s$ do GaAs(001).

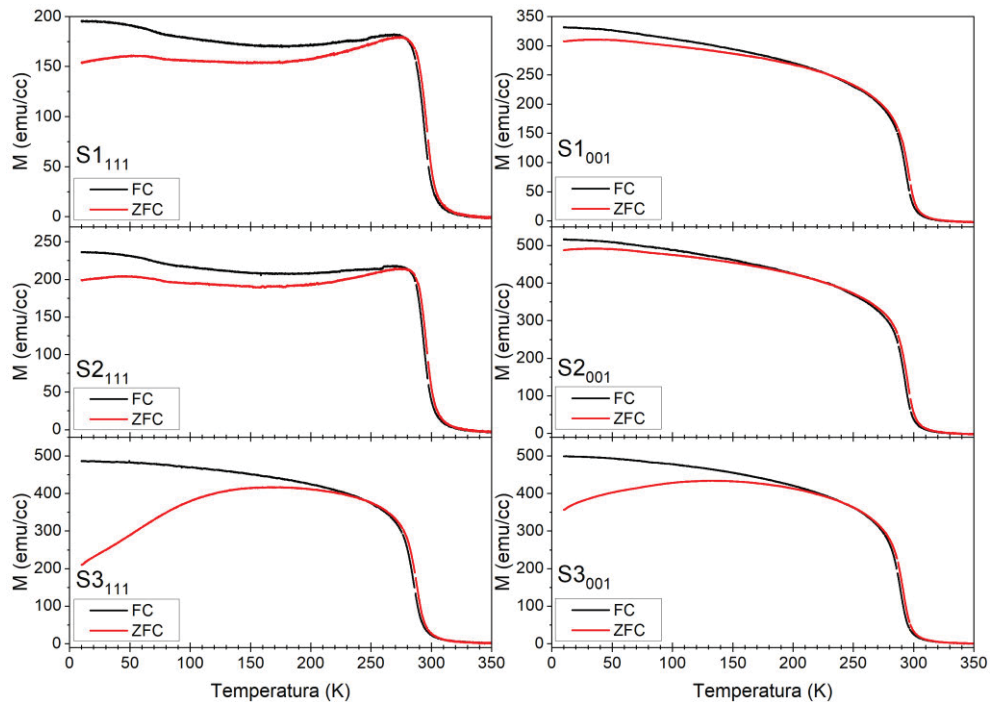


Figura 3-33 – Curvas de magnetização em função da temperatura para filmes finos de Mn_5Ge_3 . Medidas realizadas com um campo magnético de 1 KOe aplicado ao longo da direção $[2-1-1]_s$ do GaAs(111) e $[100]_s$ do GaAs(001).

A derivada primeira dessas curvas, nos permite estimar as temperaturas de Curie (T_c) das amostras. Essa temperatura é estimada medindo-se a posição do vale que aparece na derivada primeira das curvas $M(T)$. Parece não haver nenhuma tendência clara entre a temperatura de Curie e a estequiometria das amostras, como mostra a Tabela 9. Com exceção das amostras $S3_{111}$ e $S3_{001}$, as demais amostras apresentam

temperaturas de Curie muito próximas às encontradas na literatura (296 K) para filmes finos de Mn_5Ge_3 [12].

Tabela 9 - Estequiometria e temperatura de Curie das amostras estudadas.

Amostra	Estequiometria	T _c (K)
S1 ₁₁₁	Mn _{4.6} Ge _{3.4}	296
S2 ₁₁₁	Mn _{4.9} Ge _{3.1}	296
S3 ₁₁₁	Mn _{5.8} Ge _{2.2}	286
S1 ₀₀₁	Mn _{5.1} Ge _{2.9}	294
S2 ₀₀₁	Mn _{5.5} Ge _{2.5}	293
S3 ₀₀₁	Mn _{5.8} Ge _{2.2}	290

Medidas de magnetização em função da temperatura também fornecem informações acerca do efeito magneto-calórico, ou apenas MCE (MCE – *magnetocaloric effect*). Essas análises foram feitas medindo a magnetização em função da temperatura com um campo magnético externo constante durante a medida, mas cada medida usou um valor diferente de campo magnético externo aplicado. A temperatura foi variada de 150 até 350 K, e o campo magnético foi variado de 0.25 T até 4 T em passos de 0.25 T e aplicado ao longo das direções $[2-1-1]_s$ do GaAs(111) e $[100]_s$ do GaAs(001). Devido à quantidade de medidas necessárias para a análise do MCE, como pode ser observado na Figura 3-34, este procedimento foi realizado apenas para as amostras S3₁₁₁ e S3₀₀₁.

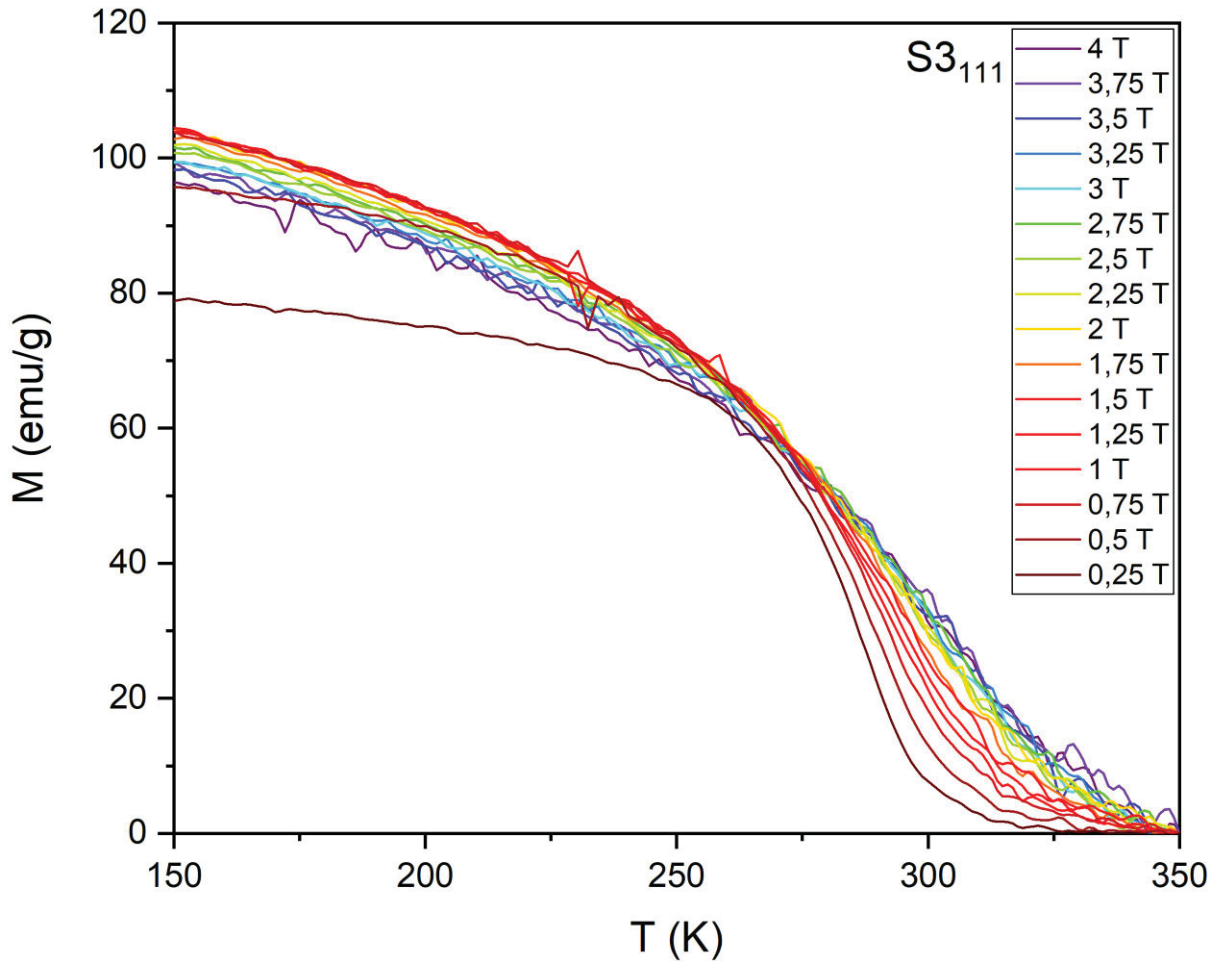


Figura 3-34 – Curvas de magnetização em função da temperatura utilizadas para fazer a análise do efeito magnetocalórico.

Uma vez que essas medidas tenham sido finalizadas, a variação de entropia magnética $\Delta S_m(T, \Delta H)$ pode ser obtida por uma aproximação numérica de:

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3-6)$$

na qual H_i e H_f são os valores inicial e final do campo magnético aplicado, respectivamente, e $\Delta H = H_f - H_i$. A variação de entropia magnética é uma característica de materiais magnetocalóricos. A variação de temperatura adiabática correspondente à $\Delta S_m(T, \Delta H)$ é

$$\Delta T(T, \Delta H) = -\frac{T}{C_{H,P}} \Delta S_m(T, \Delta H) \quad (3-7)$$

na qual $C_{H,P}$ é o calor específico em campo magnético e pressão constante [83]. As medidas do MCE das amostras S3₁₁₁ e S3₀₀₁ estão apresentadas na Figura 3-35. Ambas as amostras apresentam vales, cuja magnitude aumenta e a centroide sofre uma leve mudança em direção a temperaturas mais altas conforme o campo magnético aumenta. Para a amostra S3₀₀₁ essa mudança vai de 292,7 K com o campo de 1 T para 297,7 K a 4 T, enquanto que na amostra S3₁₁₁, a variação vai de 289,7 K até 292,7 K para 1 T e 4 T respectivamente. Quando comparados com o Mn_{5,1}Ge_{2,9} massivo [47], as amostras apresentadas neste trabalho possuem um efeito magnetocalórico que se entende por uma região de temperatura mais ampla. Isso significa que é possível extrair uma quantidade significativa de calor para uma grande diferença de temperatura entre o reservatório quente e frio.

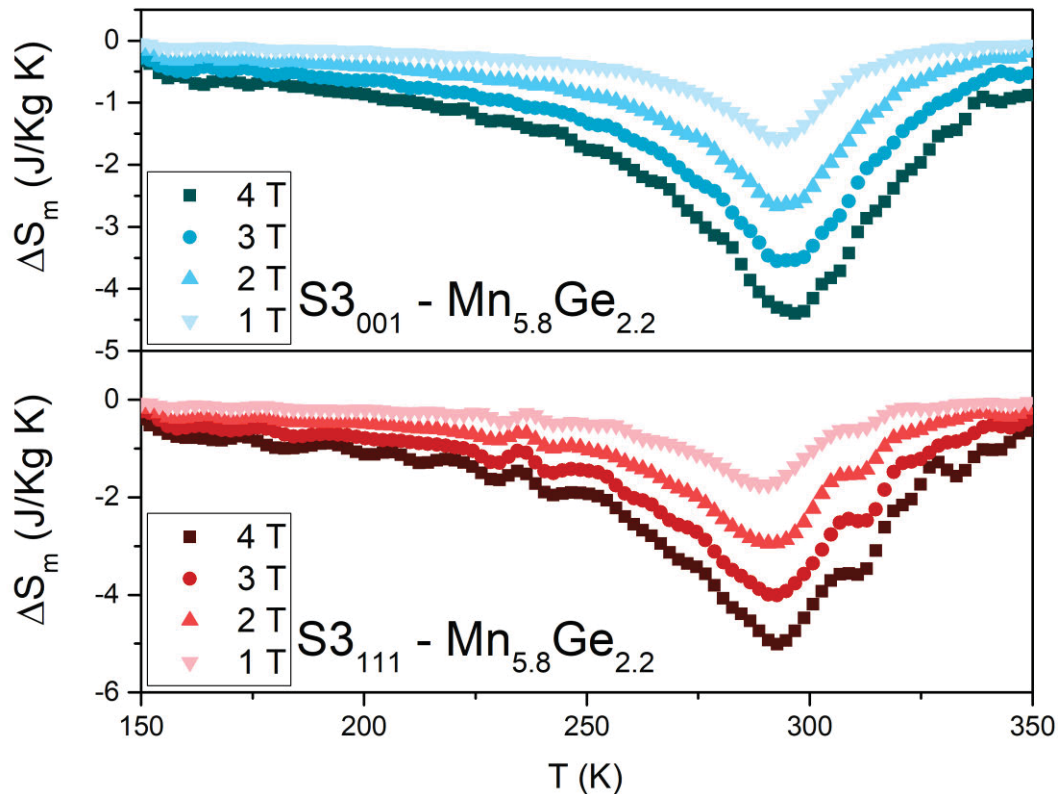


Figura 3-35 – Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo magnético aplicado para as amostras S3₀₀₁ e S3₁₁₁.

Para calcular a capacidade de refrigeração RC (RC - *refrigeration capacity*), a curva MCE foi integrada na região de temperatura correspondente à largura à meia altura FWHM da curva MCE para cada amostra [84]. Essa capacidade de refrigeração representa o calor transferido entre os reservatório quente e frio nessa região de temperatura [84]. Analisando as curvas MCE com um campo de 1 T, como pode ser observado na Tabela 10, temos a largura à meia altura de 33,5 e 35,5 K e o vale ΔS_m ($|\Delta S_m|^{pk}$) centrado em 292,7 e 289,7 K para as amostras S3₀₀₁ e S3₁₁₁, respectivamente.

Tabela 10 – Magnitude do vale da variação da entropia magnética $|\Delta S_m|^{pk}$ com campo magnético aplicado de 1 T, temperatura no centroide do vale, largura à meia altura (FWHM) e a capacidade de refrigeração RC.

Amostra	$ \Delta S_m ^{pk}$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Temperatura em $ \Delta S_m ^{pk}$ (K)	FWHM (K)	RC (Jkg ⁻¹)
S3 ₀₀₁	1.59	292.7	33.5	40.1
S3 ₁₁₁	1.75	289.7	35.5	46.4

De acordo com a Tabela 10, a amostra crescida sobre GaAs(111) apresenta um vale $|\Delta S_m|^{pk}$ com maior magnitude e também valores maiores da capacidade de refrigeração RC. Apesar do valor de $|\Delta S_m|^{pk}$ menor, a amostra S3₁₁₁ apresenta uma capacidade de refrigeração maior quando comparada com lingotes de Mn_{5,1}Ge_{2,9} [47]. Ambas as amostras, apresentam ainda, um $|\Delta S_m|^{pk}$ normalizado pelo campo maior do que compostos de Mn₅Ge₃ modificados com Si ou Sb, como mostra a Tabela 11. Quando comparado com ligas do tipo Heusler como Ni₂MnX (X = Sn, In, Ga), mesmo que algumas dessas ligas tenham um $|\Delta S_m|^{pk}$ maior, o MnGe não apresenta histerese térmica [47]. Enquanto que, ligas do tipo Heusler tipicamente apresentam uma histerese térmica grande [85], e essa perda de energia irreversível afeta diretamente a eficiência da refrigeração magnética. Outros candidatos para refrigeração magnética com MCE grande como o Gd, Gd₅Ge₂Si₂, e LaFe_{11,7}Si_{1,3}Co_{0,2}H_{1,7} apresentam mais que o dobro do $|\Delta S_m|^{pk}$ normalizado pelo campo, mas esses são materiais caros, enquanto que o Mn₅Ge₃ é um material de baixo custo e livre de terras-raras [86]. Mesmo o Mn₅Ge₃ não sendo um refrigerador magnético ideal, sua histerese térmica insignificante e a magnitude do vale ΔS_m relativamente alta em temperatura ambiente, fazem desse material um possível candidato para ser um refrigerador termomagnético.

Tabela 11 - $|\Delta S_m|^{pk}$ normalizado pelo campo para diferentes materiais e suas respectivas temperaturas no pico/vale. As duas linhas em negrito são as amostras estudadas neste trabalho.

Composição	$ \Delta S_m ^{pk}$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹) normalizado pelo campo	Temperatura no $ \Delta S_m ^{pk}$ (K)
Mn ₅ Ge _{1.5} Si _{1.5} [45]	1.26	255
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆ [87]	1.36	325
Mn ₅ Ge _{2.7} Sb _{0.3} [88]	1.45	312
Mn₅Ge₃ (S3₀₀₁)	1.59	293
Mn₅Ge₃ (S3₁₁₁)	1.75	290
Ni ₅₀ Mn ₃₀ Ga ₂₀ [89]	1.92	366
MnAs[90]	≈2	330
Gd[91]	2.2	295
Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃ [92]	3.6	301
Gd ₅ Ge ₂ Si ₂ [93]	3.7	276
LaFe _{11.7} Si _{1.3} Co _{0.2} H _{1.7} [94]	3.8	320

4 Conclusão

O crescimento de filmes finos quase estequiométricos de Mn_5Ge_3 em ambos $\text{GaAs}(111)$ e $\text{GaAs}(001)$ usando a técnica de epitaxia por feixes moleculares foi bem-sucedido. Ambas a fase e a orientação dos filmes altamente cristalinos resultam em amostras com comportamento magnético muito similar, com eixos de fácil magnetização ao longo do plano da amostra, possivelmente um resultado da anisotropia de forma. Além disso, a análise das curvas de magnetização, dos resultados de DFT e do fator de qualidade, indicam que nossas amostras apresentam uma estrutura de domínios magnéticos do tipo *striped*, com componentes da magnetização alternando ao longo do plano e fora do plano. As amostras estudadas neste trabalho apresentam constantes de anisotropia uniaxial entre $1,3 \times 10^6$ e $7,4 \times 10^6$ erg/cc, valores que estão de acordo com aqueles encontrados na literatura. A similaridade entre as amostras crescidas em substratos com mesma orientação também é observada na caracterização estrutural feita através de medidas de RHEED e DRX. As medidas de difração de raios X (DRX) revelam as seguintes relações epitaxiais: $(001) \text{Mn}_5\text{Ge}_3 // (111) \text{GaAs}$ e $[110] \text{Mn}_5\text{Ge}_3 // [2-1-1] \text{GaAs}$ para as amostras crescidas sobre substratos de $\text{GaAs}(111)$, e $(111) \text{Mn}_5\text{Ge}_3 // (001) \text{GaAs}$ e $[-110] \text{Mn}_5\text{Ge}_3 // [110] \text{GaAs}$ para as mostras sobre $\text{GaAs}(001)$. Esta estequiometria é corroborada pela microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Esses resultados indicam que as amostras são constituídas de vários grãos com duas orientações distintas, que correspondem a uma rotação de 90° no entorno do eixo $[111]$ do Mn_5Ge_3 . E também foi observado no mapa do manganês, um indício que todos os grãos são muito similares e que contém aproximadamente a mesma quantidade de manganês. O Mn_5Ge_3 é um bom candidato para dispositivos spintrônicos devido sua capacidade de integração com a tecnologia GaAs. Além disso, a combinação de um $|\Delta S_m|^{pk}$ relativamente alto, uma faixa grande de temperatura para a variação da entropia magnética, quando comparado com o Mn_5Ge_3 massivo, e o fato de ser um material livre de terras-raras, garantem ao Mn_5Ge_3 um potencial multifuncional.

5 Referências

- [1] K. J. Strnat, "Modern permanent magnets for applications in electro-technology," *Proc. IEEE*, vol. 78, no. 6, pp. 923–946, Jun. 1990, doi: 10.1109/5.56908.
- [2] J. M. D. Coey, *Rare-Earth Iron Permanent Magnets (Monographs on the Physics and Chemistry of Materials)*. Clarendon Press, 1996.
- [3] D. Ross, *Underwater Acoustics and Signal Processing*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1981.
- [4] K. Binnemans *et al.*, "Recycling of rare earths: A critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- [5] "European Commission, Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials.," 2010.
- [6] "U.S. Department of Energy, Critical Materials Strategy. Uda, T., 2002. Recovery of rare earths from magnet sludge by FeCl₂. *Mater. Trans.* 43, 55e62," 2011.
- [7] J. M. D. Coey, "Permanent magnets: Plugging the gap," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 524–529, 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.04.036.
- [8] F. Jonietz *et al.*, "Spin transfer torques in MnSi at ultralow current densities," *Science* (80-.), vol. 330, no. 6011, pp. 1648–1651, 2010, doi: 10.1126/science.1195709.
- [9] R. P. Panguluri, C. Zeng, H. H. Weitering, J. M. Sullivan, S. C. Erwin, and B. Nadgorny, "Spin polarization and electronic structure of ferromagnetic Mn 5Ge₃ epilayers," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 242, no. 8, pp. 67–69, 2005, doi: 10.1002/pssb.200510030.
- [10] J. Brock *et al.*, "The Effect of Fe Doping on the Magnetic and Magnetocaloric Properties of Mn 5– x Fe x Ge 3," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2017, no. 18, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1155/2017/9854184.
- [11] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, "First-principles characterization of ferromagnetic Mn₅Ge₃ for spintronic applications," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 23, pp. 1–10, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.235205.

- [12] C. Zeng *et al.*, “Epitaxial ferromagnetic Mn₅Ge₃ on Ge(111),” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 24, pp. 5002–5004, 2003, doi: 10.1063/1.1633684.
- [13] C. Zeng, W. Zhu, S. C. Erwin, Z. Zhang, and H. H. Weitering, “Initial stages of Mn adsorption on Ge(111),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 20, pp. 2–9, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.205340.
- [14] A. Stroppa and M. Peressi, “Competing magnetic phases of Mn₅Ge₃ compound,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 204, no. 1, pp. 44–52, 2007, doi: 10.1002/pssa.200673014.
- [15] S. Olive-Mendez *et al.*, “Epitaxial growth of Mn₅Ge₃/Ge(111) heterostructures for spin injection,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 1, pp. 191–196, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2008.08.090.
- [16] M. Gajdzik, C. Suergers, M. Kelemen, and H. v. Loehneysen, “Strongly Enhanced Curie Temperature in Carbon-Doped Mn₅Ge₃ Films,” vol. 221, pp. 248–254, 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(00)00494-7.
- [17] C. Sürgers *et al.*, “Magnetic order by C-ion implantation into Mn₅Si₃ and Mn₅Ge₃ and its lateral modification,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 6, 2008, doi: 10.1063/1.2969403.
- [18] I. Slipukhina, E. Arras, P. Mavropoulos, and P. Pochet, “Simulation of the enhanced Curie temperature in Mn₅Ge₃C_x compounds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 19, p. 192505, 2009, doi: 10.1063/1.3134482.
- [19] T. Y. Chen, C. L. Chien, and C. Petrovic, “Enhanced Curie temperature and spin polarization in Mn₄FeGe₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 14, p. 142505, 2007, doi: 10.1063/1.2794425.
- [20] A. Stroppa, G. Kresse, and A. Continenza, “Spin polarization tuning in Mn_{5-x}Fe_xGe₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 9, pp. 91–94, 2008, doi: 10.1063/1.2977469.
- [21] Songlin, Dagula, O. Tegus, E. Brück, F. R. De Boer, and K. H. J. Buschow, “Magnetic and magnetocaloric properties of Mn₅Ge₃-xSbx,” *J. Alloys Compd.*, vol. 337, no. 1–2, pp. 269–271, 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01935-1.
- [22] A. S. M. International, *Binary Alloy Phase Diagrams*. Asm Intl, 1990.

- [23] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Volumes 1; 2; 3. THREE VOLUME SET*. Asm Intl, 1985.
- [24] E. Arras, D. Caliste, T. Deutsch, F. Lançon, and P. Pochet, "Phase diagram, structure, and magnetic properties of the Ge-Mn system: A first-principles study," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 17, p. 174103, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.174103.
- [25] T. Ohba, N. Watanabe, and Y. Komura, "Temperature dependence of the lattice constants and the structure of Mn₁₁Ge₈ at 295 and 116 K," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 40, no. 4, pp. 351–354, Aug. 1984, doi: 10.1107/S0108768184002287.
- [26] Y. Tawara and K. Sato, "On the magnetic anisotropy of single crystal of Mn₅Ge₃," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 18, no. 6. pp. 773–777, 1963, doi: 10.1143/JPSJ.18.773.
- [27] G. Kappel, G. Fischer, and A. Jaegle, "On the saturation magnetization of Mn₅Ge₃," *Phys. Lett. A*, vol. 45, no. 3, pp. 267–268, 1973, doi: 10.1016/0375-9601(73)90199-0.
- [28] Forsyth, J.B., and P. . Brown, "The spatial distribution of magnetisation density in Mn₅Ge₃," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, no. 11, p. 2713, 1990, [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/2/i=11/a=014>.
- [29] R. Kalvig *et al.*, "Ferromagnetic resonance in Mn₅Ge₃ epitaxial films with weak stripe domain structure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 12, p. 125001, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa5ce5.
- [30] C. Sürgers, G. Fischer, P. Winkel, and H. V. Löhneysen, "Magnetotransport in ferromagnetic Mn₅Ge₃, Mn₅Ge₃C_{0.8}, and Mn₅Si₃C_{0.8} thin films," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 10, p. 104421, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.104421.
- [31] H. Kim *et al.*, "Epitaxial Mn₅Ge₃ nano-islands on a Ge(001) surface," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 2, pp. 18–22, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/02/025707.
- [32] T.-G. Le *et al.*, "Growth competition between semiconducting Ge_{1-x}Mn_x

- nanocolumns and metallic Mn_5Ge_3 clusters," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, p. 025007, 2012, doi: 10.1088/2043-6262/3/2/025007.
- [33] Y. D. Park *et al.*, "Magnetoresistance of Mn:Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 18, pp. 2739–2741, 2001, doi: 10.1063/1.1369151.
- [34] R. T. Lechner *et al.*, "Self-assembled $\text{Mn}_{\text{sub}5}\text{Ge}_{\text{sub}3}$ nanomagnets close to the surface and deep inside a $\text{Ge}_{\text{sub}1-x}\text{Mn}_{\text{sub}x}$ epilayer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 2, p. 023102, 2009, doi: 10.1063/1.3159827.
- [35] S. Zhou *et al.*, "Magnetic Mn_5Ge_3 nanocrystals embedded in crystalline Ge : a magnet / semiconductor hybrid synthesized by ion implantation," no. 001, pp. 1–7, 2012.
- [36] A. Jain *et al.*, "Structure and magnetism of Ge_3Mn_5 clusters," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 1, p. 013911, 2011, doi: 10.1063/1.3531222.
- [37] M. Jamet *et al.*, "High-curie-temperature ferromagnetism in self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 653–659, 2006, doi: 10.1038/nmat1686.
- [38] T. Devillers *et al.*, "Structure and magnetism of self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns on $\text{Ge}(001)$," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 20, pp. 1–12, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.205306.
- [39] F. Xiu *et al.*, "MnGe magnetic nanocolumns and nanowells," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 25, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/25/255602.
- [40] A. P. Li, J. Shen, J. R. Thompson, and H. H. Weitering, "Ferromagnetic percolation in $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ dilute magnetic semiconductor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 15, p. 152507, 2005, doi: 10.1063/1.1899768.
- [41] H. Li, Y. Wu, Z. Guo, P. Luo, and S. Wang, "Magnetic and electrical transport properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 10, p. 103908, 2006, doi: 10.1063/1.2375015.
- [42] Y. Wang, J. Zou, Z. Zhao, X. Han, X. Zhou, and K. L. Wang, "Direct structural evidences of $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ and Mn_5Ge_2 clusters in $\text{Ge}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}$ thin films," *Appl.*

- Phys. Lett.*, vol. 92, no. 10, p. 101913, 2008, doi: 10.1063/1.2884527.
- [43] S. Cho *et al.*, “Ferromagnetism in Mn-doped Ge,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 66, no. 3, pp. 333031–333033, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.033303.
- [44] S. Ahlers *et al.*, “Ferromagnetic Ge(Mn) nanostructures,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 32, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 422–425, 2006, doi: 10.1016/j.physe.2005.12.129.
- [45] T. Toliński and K. Synoradzki, “Specific heat and magnetocaloric effect of the Mn₅Ge₃ ferromagnet,” *Intermetallics*, vol. 47, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2013.12.005.
- [46] T. F. Zheng *et al.*, “Magnetocaloric effect and transition order of Mn₅Ge₃ ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 23, pp. 4102–4105, 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.07.031.
- [47] Y. Kim, E. J. Kim, K. Choi, W. B. Han, H. S. Kim, and C. S. Yoon, “Magnetocaloric effect of Mn_{5+x}Ge_{3-x} alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 620, pp. 164–167, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.034.
- [48] C. Zeng, Y. Yao, Q. Niu, and H. H. Weitering, “Linear magnetization dependence of the intrinsic anomalous hall effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 3, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.037204.
- [49] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*. 1994.
- [50] A. Ichimiya and P. I. Cohen, “Reflection High-Energy Electron Diffraction,” *Cambridge Univ. Press*, p. 353, 2004, doi: 10.1017/CBO9780511735097.
- [51] G. Springholz, “Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High-Energy Electron Diffraction of IV - VI Semiconductor Heterostructures,” Johannes Kepler Univ, 1993.
- [52] M. V. Soares, “ESTUDO DA REATIVIDADE QUÍMICA INDUZIDA TERMICAMENTE DA INTERFACE Mn / GaAs (111) B Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre , pelo Curso de Pós - Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais , do Setor de Ciências Exatas,” no. 111, 2011.

- [53] W. Braun, *Applied RHEED Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*, vol. 154. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [54] D. Broxtermann, "Towards high electron mobility in GaN(0001) based InGaN and AlGaN heterostructures," no. 0001, 2011, [Online]. Available: <http://webdoc.sub.gwdg.de/diss/2011/broxtermann/>.
- [55] C. Boschetti, "RHEED." <http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm> (accessed Sep. 23, 2018).
- [56] W. HOHENBERG, P.; KOHN, "Inhomogeneous Electron Gas.," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. B864, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [57] L. J. KOHN, W.; SHAM, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. A1133, 1965.
- [58] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, no. L. 2013.
- [59] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 662, 1979.
- [60] and A. J. F. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 864, 1981.
- [61] F. Y. Kay Dewhurst, Sangeeta Sharma, Lars Nordström, Francesco Cricchio, Oscar Grånäs, Hardy Gross, Claudia Ambrosch-Draxl, Clas Persson, Fredrik Bultmark, Christian Brouder, Rickard Armiento, Andrew Chizmeshya, Per Anderson, Igor Nekrasov, Frank Wagner *et al.*, "The Elk FP-LAPW Code." <http://elk.sourceforge.net/>.
- [62] T. L. Lee *et al.*, "Fourier transform imaging of impurities in the unit cells of crystals: Mn in GaAs," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 23, pp. 1–10, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.235207.
- [63] M. V Soares, H. F. Jurca, J. Zarpellon, J. Varalda, W. H. Schreiner, and D. H. Mosca, "Study of thermally activated reaction between Mn and GaAs (111) surface," *Thin Solid Films*, vol. 570, pp. 57–62, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.09.003.

- [64] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by," p. 261, 1992.
- [65] J. Hirvonen Grytzeli, H. M. Zhang, and L. S. O. Johansson, "Mn₅Ge₃ film formation on Ge(111)c(2×8)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 12, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.125313.
- [66] M. Gajdzik, C. Sürgers, M. . Kelemen, and H. . Löhneysen, "Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped Mn₅Ge₃ films," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 221, no. 3, pp. 248–254, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0304-8853(00)00494-7.
- [67] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [68] D. D. Dung, D. Odkhuu, L. Thanh Vinh, S. Cheol Hong, and S. Cho, "Strain-induced modification in the magnetic properties of Mn₅Ge₃ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 7, p. 073906, 2013, doi: 10.1063/1.4817372.
- [69] A. W. Arins, "Filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs (111) B Filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs (111) B," no. 111, 2013.
- [70] D. A. Woolf, Z. Sobiesierski, D. I. Westwood, and R. H. Williams, "The molecular beam epitaxial growth of GaAs/GaAs(111)B: Doping and growth temperature studies," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 10, pp. 4908–4915, 1992, doi: 10.1063/1.350638.
- [71] V. Le Thanh, A. Spiesser, M. T. Dau, S. F. Olive-Mendez, L. A. Michez, and M. Petit, "Epitaxial growth and magnetic properties of Mn₅Ge₃/Ge and Mn₅Ge₃Cx/Ge heterostructures for spintronic applications," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, p. 043002, Sep. 2013, doi: 10.1088/2043-6262/4/4/043002.
- [72] A. Spiesser *et al.*, "Effect of thickness on structural and magnetic properties of Mn₅Ge₃ films grown on Ge (111) by solid phase epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 6, pp. S113–S117, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.067.
- [73] A. Spiesser *et al.*, "Magnetic anisotropy in epitaxial Mn₅Ge₃ films," *Phys. Rev.*

- B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 3, p. 035211, Jul. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.035211.
- [74] N. Saito, H. Fujiwara, and Y. Sugita, "A New Type of Magnetic Domain Structure in Negative Magnetostriction Ni-Fe Films," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 19, no. 7, pp. 1116–1125, Jul. 1964, doi: 10.1143/JPSJ.19.1116.
- [75] M. Barturen *et al.*, "Crossover to striped magnetic domains in Fe_{1-x}Ga_x magnetostrictive thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 9, pp. 2010–2014, 2012, doi: 10.1063/1.4748122.
- [76] A. Spiesser *et al.*, "Magnetic anisotropy in epitaxial Mn₅Ge₃ films," vol. 035211, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.035211.
- [77] R. Kalvig *et al.*, "Ferromagnetic resonance in Mn₅Ge₃ epitaxial films with weak stripe domain structure," no. 0001, doi: 10.1088/1361-6463/aa5ce5.
- [78] J. P. Perdew *et al.*, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, p. 136406, Apr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [79] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [80] B. O. Community, "Blender - a 3D modelling and rendering package." Stichting Blender Foundation, Amsterdam, 2018, [Online]. Available: <http://www.blender.org>.
- [81] L. A. Michez *et al.*, "Magnetic reversal in Mn₅Ge₃ thin films: An extensive study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 26, 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/26/266001.
- [82] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2001.
- [83] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and A. Kedous-Lebouc, "Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 2, 2017, doi: 10.1063/1.4983612.

- [84] R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K. E. Knippling, and M. A. Willard, "Influence of Co and Ni addition on the magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{88-2x}\text{Co}_x\text{Ni}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ soft magnetic amorphous alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 18, p. 182506, May 2010, doi: 10.1063/1.3427439.
- [85] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, "Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 6, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1038/nmat3334.
- [86] F. qi Zhao, O. Tegus, B. Fuquan, and E. Brück, "Magnetic properties of $\text{Fe}_3(1-x)\text{Cr}_3xC$ alloys," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 314–316, 2009, doi: 10.1016/S1674-4799(09)60056-X.
- [87] A. K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, "Large magnetic entropy change in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ Heusler alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 26, p. 262504, Jun. 2007, doi: 10.1063/1.2752720.
- [88] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, "Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects," *Int. J. Refrig.*, vol. 31, no. 6, pp. 945–961, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004.
- [89] F. Albertini *et al.*, "Phase transitions and magnetic entropy change in Mn-rich Ni_2MnGa alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 2, p. 023908, Jul. 2006, doi: 10.1063/1.2218470.
- [90] D. H. Mosca, F. Vidal, and V. H. Etgens, "Strain Engineering of the Magnetocaloric Effect in MnAs Epilayers," vol. 125503, no. SEPTEMBER, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.125503.
- [91] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, "Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 6, pp. 3478–3490, Feb. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.3478.
- [92] J. Du, Q. Zheng, W. J. Ren, W. J. Feng, X. G. Liu, and Z. D. Zhang, "Magnetocaloric effect and magnetic-field-induced shape recovery effect at room temperature in ferromagnetic Heusler alloy Ni-Mn-Sb ," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, no. 18, pp. 5523–5526, Sep. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/18/001.
- [93] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, "Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2$

- Ge₂),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 23, pp. 4494–4497, Jun. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.4494.
- [94] C. S. Teixeira *et al.*, “Effect of carbon on magnetocaloric effect of LaFe 11.6 Si 1.4 compounds and on the thermal stability of its hydrides,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, p. 07A927, Apr. 2012, doi: 10.1063/1.3675985.